

**MATERIAL USED FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT,
PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND PHTHALOCYANINE COMPOUND**

Patent number: JP2003123863
Publication date: 2003-04-25
Inventor: YAMADA ATSUSHI; AKIYAMA TAKESHI; INOUE SHINOBU; MISAWA TSUTAYOSHI
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- **International:** (IPC1-7): H01M14/00; C09B47/08; H01L31/04
- **european:**
Application number: JP20020196216 20020704
Priority number(s): JP20020196216 20020704; JP20010204439 20010705

Report a data error here

Abstract of JP2003123863

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion element with excellent weathering property and excellent photoelectric conversion property at near-infrared area, and to provide phthalocyanine compound as a dyestuff compound which is useful as a material for the photoelectric conversion element. **SOLUTION:** A photoelectric conversion element is manufactured by using an electrode made of metal or metal oxide made to combine with and/or absorb a compound, composed by using more than one kind of phthalocyanine compound having at least one sulfur atom as a substituent. Phthalocyanine compound useful for the photoelectric conversion element is provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-123863

(P2003-123863A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

C 0 9 B 47/08

C 0 9 B 47/08

5 H 0 3 2

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2002-196216(P2002-196216)

(22) 出願日 平成14年7月4日 (2002. 7. 4)

(31) 優先権主張番号 特願2001-204439(P2001-204439)

(32) 優先日 平成13年7月5日 (2001. 7. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山田 淳

福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号

(72) 発明者 秋山 毅

福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号

(72) 発明者 井上 忍

千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子用材料、光電変換素子ならびにフタロシアニン化合物

(57) 【要約】

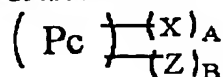
【課題】 耐候性に優れ近赤外領域での光電変換特性に優れた光電変換素子、及び該光電変換素子用材料として有用な色素化合物として、フタロシアニン化合物を提供することである。

【解決手段】 少なくとも1つの硫黄原子を置換基として1つ以上有するフタロシアニン化合物を1種類以上用い、該化合物を金属又は金属酸化物に結合及び／または吸着させた電極を用いて作製した光電変換素子を提供する。また本発明の光電変換素子に有用なフタロシアニン化合物を提供する。

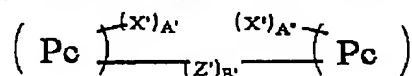
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基を1つ以上有するフタロシアニン化合物を1種以上用いてなる光電変換素子用材料。

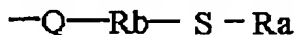
【請求項2】 少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基が、連結基を介してフタロシアニン化合物と結合してなる請求項1記載の光電変換素子用材料。



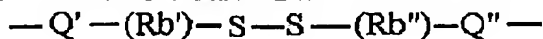
〔式中、Pcはフタロシアニンを表し、Xは水素原子または置換基を表し、Zは少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基を表し、AおよびBは1～16の整数を表し、 $A+B=16$ であり、Aが2以上の場合、それぞれのX



〔式中、Pcはフタロシアニンを表し、X' およびX'' は水素原子または置換基を表し、Z' は少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基を表し、A' およびA'' は0～15の整数を表し、B' は1または2の整数を表し、 $A'+B'=16$ かつ $A''+B'=16$ であり、A'、A'' が2以上の場合、対応するX'、X'' は同一でも異なってもよく、B' が2の場合、Z' は同一でも



〔式中、Qは連結基を表し、Rbは置換基を有していてもよいアルキレン基または置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Raは水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいア



〔式中、Q' およびQ'' は連結基を表し、Rb' およびRb'' は置換基を有していてもよいアルキレン基または置換基を有していてもよいアリーレン基を表す〕

【請求項6】 請求項1～5記載の光電変換素子用材料を使用してなる光電変換素子。

【請求項7】 請求項1～5記載の光電変換素子用材料を金属または金属酸化物に結合および／または吸着さ

【請求項3】 硫黄原子が2価の硫黄原子である請求項1または2記載の光電変換素子用材料。

【請求項4】 フタロシアニン化合物が一般式(1)または一般式(2)で表される請求項1ないし3のいずれか1項に記載の光電変換素子用材料。

一般式(1)

【化1】

は同一でも異なってもよく、Bが2以上の場合、Zは同一でも異なってもよい〕

一般式(2)

【化2】

異なってもよい〕

【請求項5】 Zが一般式(3)で表される基であり、Z' が一般式(4)で表される基である請求項4記載の光電変換素子用材料。

一般式(3)

【化3】

シル基、置換基を有していてもよいアリーレン基、あるいは置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基を表す〕

一般式(4)

【化4】

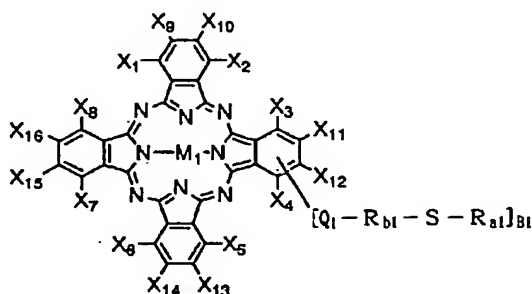
せた電極を用いてなる光電変換素子。

【請求項8】 さらに電荷移動層を用いてなる請求項6または7記載の光電変換素子。

【請求項9】 一般式(5)または一般式(6)により表されるフタロシアニン化合物。

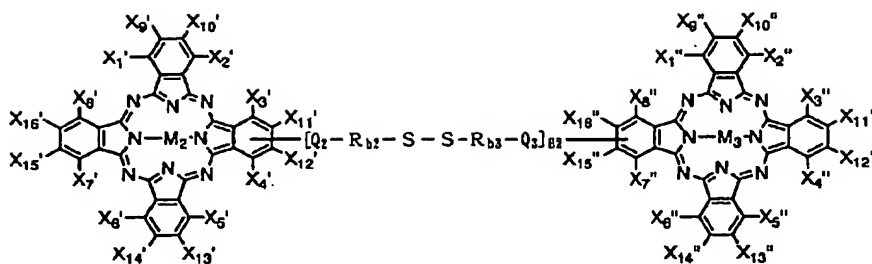
一般式(5)

【化5】



一般式(6)

【化6】



〔式中、 $X_1 \sim X_{16}$ 、 $X_1' \sim X_{16}'$ および $X_{1''} \sim X_{16}''$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキルアミノ基、あるいは置換基を有していてもよい直鎖または分岐のジアルキルアミノ基を表し、 $Q_1 \sim Q_3$ は、それぞれ独立に $-RC_1-CO_2-$ 、 $-RC_2-O-CO-$ 、 $-RC_3-CO-$ 、 $-RC_4-O-$ 、 $-RC_5-CONH-$ 、 $-RC_6-CR_{d1}=N-$ 、 $-RC_7-CR_{d2}=N-NH-$ 、 $-RC_8-NHCO-$ 、 $-RC_9-N=CR_{d3}-$ 、 $-RC_{10}-NR_{d4}-$ 、 $-RC_{11}-CS-O-$ 、 $-RC_{12}-O-CS-$ 、 $-RC_{13}-N=N-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-NR_{d8}-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ の連結基を表し、 R_{a1} 、 $R_{d1} \sim R_{d8}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、あるいは置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b3}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c13}$ は、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキレン基およびまたは置換基を有していてもよいアリレン基を表し、 B_1 は、1～16の整数を表し、 B_2 は、1または2を表し、 $M_1 \sim M_3$ は、2個の水素原子、2価の金属原子、3価あるいは4価の金属原子、オキシ金属原子を表す〕

【請求項10】 $Q_1 \sim Q_3$ が、それぞれ独立に $-RC_1-CO_2-$ 、 $-RC_2-O-CO-$ 、 $-RC_4-O-$ 、 $-RC_5-CONH-$ 、 $-RC_8-NHCO-$ 、 $-RC_{12}-O-CS-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ で表される基である請求項9記載のフタロシアニン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも硫黄原子を含む置換基を有するフタロシアニン化合物を1種以

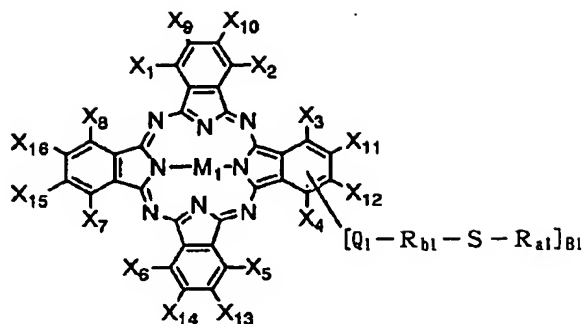
上用いてなる光電変換素子用材料に関する。さらに詳しくは、該フタロシアニン化合物を金属または金属酸化物に結合および／または吸着させた電極を用いることを特徴とする光電変換素子、ならびに該フタロシアニン化合物に関する。

【0002】

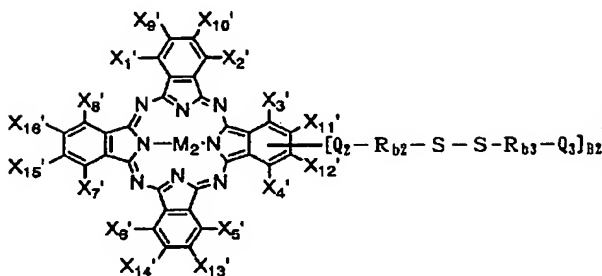
【従来の技術】 光を電気に変換する材料は、太陽光発電を中心に盛んに研究され、シリコン等の無機材料を用いた太陽電池が実用化されている。現在、無機材料を用いた太陽電池製造技術に関して、製造コストの低減、大面積化、高効率化といった課題が残されている。該課題に対し、特に製造コストの低減、高効率化という観点から有機材料を光電変換材料として用いる事が提唱されている。例えば、グレッツェルらの研究グループによる *Nature* (第353巻、第737～740頁、1991年)の報告を挙げることができる。以来、有機色素材料を光電変換材料として用いる報告が多数なされており、例えばルテニウム錯体色素(例えば米国特許第4927721号、WO94/04497号、特開平1-220380号公報、特開2001-60467号公報、特開2001-60468号公報、特開2001-59062号公報)、可視光領域で光の吸収効率の高い色素であることを特徴とするメチン色素(例えば特開2000-357809号公報)やフェナジノン色素(例えば特開平11-284250号公報)、光電変換特性が良好であることを特徴とするスクアリリウム色素(例えば特開平11-168229号公報)、実用性のある電流／電圧曲線を与える事を特徴とするキサンテン色素(特開平11-273754号公報、特開平11-273755号公報、特開平10-92477号公報)やトリフェニルメタン色素(例えば特開平10-93118号公報)がある。

【0003】 しかし、従来技術のポルフィリン色素、ルテニウム色素、メチン色素、スクアリリウム色素、キサンテン色素、フェナジノン色素、トリフェニルメタン色素は、いずれも近赤外領域での光電変換特性及び色素の耐候性に問題があった。現在まで、フタロシアニン色素の例としては、可視光～長波長領域まで吸収を有し良好な光電変換特性を有することを特徴とするポルフィリン-フタロシアニン色素(例えば特開2000-357543号公報、2000-285976号公報)、カルボ

【化 1 1】



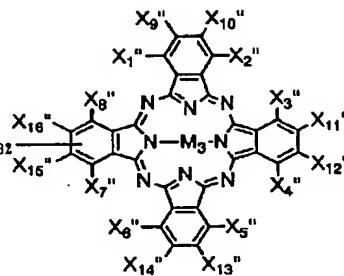
一般式(6)



〔式中、 $X_1 \sim X_{16}$ 、 $X_1' \sim X_{16}'$ および $X_1'' \sim X_{16}''$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキルアミノ基、あるいは置換基を有していてもよい直鎖または分岐のジアルキルアミノ基を表し、 $Q_1 \sim Q_3$ は、それぞれ独立に $-R_{C1}-CO-2-$ 、 $-R_{C2}-O-CO-$ 、 $-R_{C3}-CO-$ 、 $-R_{C4}-O-$ 、 $-R_{C5}-CONH-$ 、 $-R_{C6}-CR_{d1}=N-$ 、 $-R_{C7}-CR_{d2}=N-NH-$ 、 $-R_{C8}-NHCO-$ 、 $-R_{C9}-N=CR_{d3}-$ 、 $-R_{C10}-NR_{d4}-$ 、 $-R_{C11}-CS-O-$ 、 $-R_{C12}-O-CS-$ 、 $-R_{C13}-N=N-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-NR_{d8}-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ の連結基を表し、 R_{a1} 、 $R_{d1} \sim R_{d8}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、あるいは置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b3}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c13}$ は、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキレン基およびまたは置換基を有していてもよいアリレン基を表し、 B_1 は、1～16の整数を表し、 B_2 は、1または2を表し、 $M_1 \sim M_3$ は、2個の水素原子、2価の金属原子、3価あるいは4価の金属原子、オキシ金属原子を表す〕

【0010】(又) $Q_1 \sim Q_3$ が、それぞれ独立に

【化12】



$R_{c1}-CO_2-$ 、 $-R_{c2}-O-CO-$ 、 $-R_{c4}-O-$ 、 $-R_{c5}-CONH-$ 、 $-R_{c8}-NHCO-$ 、 $-R_{c12}-O-CS-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ で表される基である前記(リ)記載のフタロシアニン化合物。

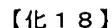
【0011】

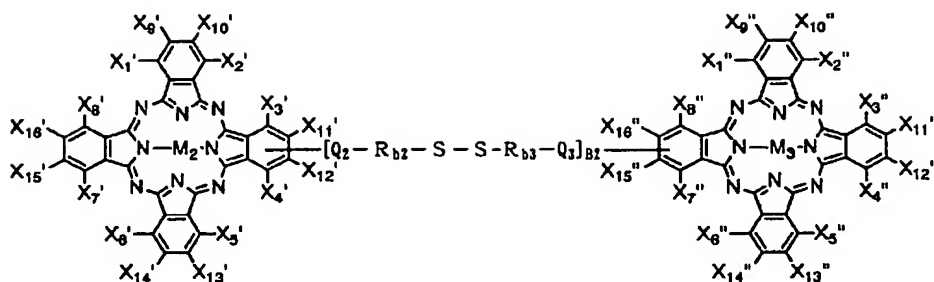
【発明の実施の形態】以下、本発明の様態について説明する。本発明の光電変換素子用材料は、少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基を1つ以上有するフタロシアニン化合物を1種以上用いてなることを特徴とする光電変換素子用材料である。ここで「光電変換素子」としては公知の光電変換素子(特開平1-220380記載の光電化学電池や特開2001-303022記載の光移動素子等)を表わし、本発明の光電変換素子用材料は、これらの光電変換素子に有用に使用することができる。本発明に係る「少なくとも1つの硫黄原子を含む置換基を1つ以上有するフタロシアニン化合物」は、特に限定されるものではないが、例えばチオール基、スルフィド基、ジスルフィド基、チオアルデヒド基、チオケトン基、チオアセタール基などの硫黄原子を含む置換基を有するフタロシアニン化合物であり、好ましくは保護基で置換されていてもよいチオール基、ジスルフィド基などの2価の硫黄原子を含む置換基を有するフタロシアニン化合物である。

【0012】本発明に係るフタロシアニン化合物は、一般式(1)または一般式(2)で表される。

一般式(1)

【化13】





〔式中、 $X_1 \sim X_{16}$ 、 $X_1' \sim X_{16}'$ および $X_{11}'' \sim X_{16}''$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルコキシ基、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキルアミノ基、あるいは置換基を有していてもよい直鎖または分岐のジアルキルアミノ基を表し、 $Q_1 \sim Q_3$ は、それぞれ独立に $-RC_1-CO_2-$ 、 $-RC_2-O-CO-$ 、 $-RC_3-CO-$ 、 $-RC_4-O-$ 、 $-RC_5-CONH-$ 、 $-RC_6-CR_{d1}=N-$ 、 $-RC_7-CR_{d2}=N-NH-$ 、 $-RC_8-NHCO-$ 、 $-RC_9-N=CR_{d3}-$ 、 $-RC_{10}-NR_{d4}-$ 、 $-RC_{11}-CS-O-$ 、 $-RC_{12}-O-CS-$ 、 $-RC_{13}-N=N-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-NR_{d8}-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ の連結基を表し、 R_{a1} 、 $R_{d1} \sim R_{d8}$ は、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアリール基、あるいは置換基を有していてもよいヘテロアリール基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b3}$ 、 $R_{c1} \sim R_{c13}$ は、置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキレン基およびまたは置換基を有していてもよいアリレン基を表し、 B_1 は、1～16の整数を表し、 B_2 は、1または2を表し、 $M_1 \sim M_3$ は、2個の水素原子、2価の金属原子、3価あるいは4価の金属原子、オキソ金属原子を表す〕

【0016】以下、本発明に係る一般式(1)～(6)で表されるフタロシアニン化合物の置換基および連結基について具体例を述べる。 X 、 X' 、 X'' 、 $X_1 \sim X_{16}$ 、 $X_1' \sim X_{16}'$ および $X_{11}'' \sim X_{16}''$ の具体例としては、次の置換基が挙げられる。水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；アミノ基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-メチルブチル基、1-メチルブチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、4-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2,4-ジメチルペンチル基、ジイソプロピルメチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、2,5,5-トリメチルペンチル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、4-エチルオクチル基、4-エチル-4,5-メチルヘキシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、1,3,5,6-テトラエチルオクチル基、4-ブチルオクチル基、6,6-ジエチルオクチル基、*n*-トリデシル基、6-メチル-4-ブチルオクチル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、3,5-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチルヘプチル基、2,4-ジメチルデシル基、2,2,5,5-テトラメチルヘキシル基、1-シクロペンチル-2,2-ジメチルデシル基、1-シクロヘキシル-2,2-ジメチルドデシル基など炭素数1～20のアルキル基；

【0017】クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-ヨードエチル基、1,2-ジクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-エチル基、ノナフルオロブチル基、パーフルオロデシル基等のハロゲン原子で置換した炭素数1～20のアルキル基；2-ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、4-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ

ー3-シクロヘキシルオキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシデシル基などのヒドロキシ基で置換した炭素数1~20のアルキル基；ヒドロキシメトキシメチル基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル基、2-(ヒドロキシメトキシ)エチル基、2-(3-フルオロ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル基、2-(3-クロロ-2-ヒドロキシプロポキシ)エチル基、ヒドロキシブトキシシクロヘキシル基などのヒドロキシアルコキシ基で置換した炭素数1~20のアルキル基；ヒドロキシメトキシメトキシメチル基、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-ヒドロキシ-1-メチルエトキシ)-1-メチルエトキシ]エチル基、2-[2-(2-フルオロ-1-ヒドロキシエトキシ)-1-メチルエトキシ]エチル基、2-[2-(2-クロロ-1-ヒドロキシエトキシ)-1-メチルエトキシ]エチル基などのヒドロキシアルコキシアルコキシ基で置換した炭素数2~20のアルキル基；

【0018】メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-プロポキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-(n-ヘキシルオキシ)エチル基、2-(4-メチルペンチルオキシ)エチル基、2-(1,3-ジメチルブトキシ)エチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、2-(n-オクチルオキシ)エチル基、2-(3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ)エチル基、2-(1-isopropyl-2-methylpropoxy)エチル基、2-(1-isopropyl-3-methylbutyloxy)エチル基、2-エトキシ-1-メチルエチル基、3-メトキシブチル基、(3,3,3-トリフルオロプロポキシ)エチル基、(3,3,3-トリクロロプロポキシ)エチル基などのアルコキシ基で置換した炭素数2~20のアルキル基；メトキシメトキシメチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-(2-n-プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-n-ブトキシエトキシ)エチル基、2-(2-シクロヘキシルオキシエトキシ)エチル基、2-(3-n-デシルオキシプロポキシ)エチル基、2-[2-(1,2-ジメチルプロポキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(1-isopropyl-3-methylbutoxy)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-メトキシ-1-メチル)エトキシ]エチル基、2-(2-ブトキシ-1-メチルエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシ-1'-メチルエトキシ)-1-メチルエチル基、2-[2-(3,3,3-トリフルオロプロポキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(3,3,3-トリクロロプロポキシ)エトキシ]エチル基などのアルコキシアルコキシ基で置換した炭素数3~20のアルキル基；

【0019】メトキシメトキシメトキシメチル基、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、3-[3-(3-n-ヘキシルオキシプロポキシ)プロポキシ]プロポキシ基、2-[2-(2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-[2-(2,2,2-トリクロロエトキシ)エトキシ]エトキシ]エチル基などのアルコキシアルコキシアルコキシ基で置換した炭素数4~20のアルキル基；ホルミルメチル基、2-オキソブチル基、3-オキソブチル基、4-オキソブチル基等のアシル基で置換した炭素数2~20のアルキル基；ホルミルオキシメチル基、アセトキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブタノイルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エチル基、2-(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)エチル基、6-(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)ヘキシル基、2-(3-フルオロブチタノイルオキシ)エチル基、2-(3-クロロタノイルオキシ)エチル基などのアシルオキシ基で置換した炭素数2~20のアルキル基；

【0020】ホルミルオキシメトキシメチル基、2-(2-アセトキシエトキシ)エチル基、2-(2-プロピオニルオキシエトキシ)エチル基、2-(2-バレリルオキシエトキシ)エチル基、2-[2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]エチル基、2-[4-(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)ブトキシ]エチル基、2-[2-(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-フルオロプロピオニルオキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-クロロプロピオニルオキシ)エトキシ]エチル基などのアシルオキシアルコキシ基で置換した炭素数3~20のアルキル基；アセトキシメトキシメトキシメチル基、2-[2-(2-アセトキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-プロピオニルオキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-(2-バレリルオキシエトキシ)エトキシ]エチル基、2-[2-[2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]エトキシ]エチル基、2-[2-[2-(3,5,5-トリメチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]エトキシ]エチル基、2-[2-[2-(2-フルオロプロピオニルオキシ)エトキシ]エトキシ]エチル基、2-[2-[2-(2-クロロプロピオニルオキシ)エトキシ]エトキシ]エチル基などのアシルオキシアルコキシアルコキシ基で置換した炭素数5~20のアルキル基；

【0021】シアノメチル基、2-シアノエチル基、4-シアノブチル基、2-シアノ-3-メトキシプロピル基、2-シアノ-3-クロロプロピル基、2-シアノ-

3-エトキシプロピル基、3-ブトキシ-2-シアノプロピル基、2-シアノ-3-シクロヘキシルプロピル基、2-シアノプロピル基、2-シアノブチル基などのシアノ基で置換した炭素数2~20のアルキル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-ブトキシカルボニルエチル基、2-(シクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシカルボニルメチル基、2, 2, 3, 3-テトラクロロプロポキシカルボニルメチル基などのアルコキシカルボニル基で置換した炭素数3~20のアルキル基；フェノキシカルボニルメチル基、2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4-tert-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基、2-(ビフェニル-4-イル-オキシカルボニル)エチル基などのアリールオキシカルボニル基で置換した炭素数8~20のアルキル基；

【0022】ベンジルオキシカルボニルメチル基、2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、(4-シクロヘキシルオキシベンジルオキシカルボニル)メチル基などのアラキルオキシカルボニル基で置換した炭素数9~20のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、1-ペンテニル基、1-ブテニル基、1-オクテニル基などのアルケニル基で置換した炭素数3~20のアルキル基；メトキシカルボニルオキシメチル基、2-メトキシカルボニルオキシエチル基、2-エトキシカルボニルオキシエチル基、2-ブトキシカルボニルオキシエチル基、2-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニルオキシ)エチル基、2-(2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニルオキシ)エチル基などの炭素数3~20のアルコキシカルボニルオキシ基で置換したアルキル基；

【0023】ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジ-n-ブチルアミノメチル基、ジ-n-ヘキシルアミノメチル基、ジ-n-オクチルアミノメチル基、ジ-n-デシルアミノメチル基、N-イソアミル-N-メチルアミノメチル基、ピペリジノメチル基、ジ(メトキシメチル)アミノメチル基、ジ(メトキシエチル)アミノメチル基、ジ(エトキシメチル)アミノメチル基、ジ(2-エトキシエチル)アミノメチル基、ジ(2-プロポキシエチル)アミノメチル基、ジ(2-ブトキシエチル)アミノメチル基、ビス(2-シクロヘキシルオキシエチル)アミノメチル基、2-ジメチルアミノエチル基、2-ジエチルアミノエチル基、2-(ジ-n-ブチルアミノ)エチル基、2-(ジ-n-ヘキシルアミノ)エチル基、2-(ジ-n-オクチルアミノ)エチル基、2-(ジ-n-デシルアミノ)エチル基、2-(N-イソアミル-N-メチルアミノ)エチル基、2-(ピペリジノ)エチル基、2-ジ(メトキシメチル)ア

ミノエチル基、2-ジ(メトキシエチル)アミノエチル基、2-ジ(エトキシメチル)アミノエチル基、2-ジ(2-エトキシエチル)アミノエチル基、2-ジ(2-プロポキシエチル)アミノエチル基、2-ジ(2-ブトキシエチル)アミノエチル基、2-ビス(2-シクロヘキシルオキシエチル)アミノエチル基、3-ジメチルアミノプロピル基、3-ジエチルアミノプロピル基、3-(ジ-n-ブチルアミノ)プロピル基、3-(ジ-n-ヘキシルアミノ)プロピル基、3-(ジ-n-オクチルアミノ)プロピル基、3-(ジ-n-デシルアミノ)プロピル基、3-(N-イソアミル-N-メチルアミノ)プロピル基、3-ピペリジノプロピル基、3-[ジ(メトキシメチル)アミノ]プロピル基、3-[ジ(2-メトキシエチル)アミノ]プロピル基、3-[ジ(エトキシメチル)アミノ]プロピル基、3-[ジ(2-エトキシエチル)アミノ]プロピル基、3-[ジ(2-プロポキシエチル)アミノ]プロピル基、3-[ジ(2-ブトキシエチル)アミノ]プロピル基、3-[ビス(2-シクロヘキシルオキシエチル)アミノ]プロピル基、4-ジメチルアミノブチル基、4-ジエチルアミノブチル基、5-(ジ-n-ブチルアミノ)ブチル基、5-(ジ-n-ヘキシルアミノ)ブチル基、4-(ジ-n-オクチルアミノ)ブチル基、4-(ジ-n-デシルアミノ)ブチル基、4-(N-イソアミル-N-メチルアミノ)ブチル基、4-ピペリジノブチル基、4-[ジ(メトキシメチル)アミノ]ブチル基、4-[ジ(2-メトキシエチル)アミノ]ブチル基、4-[ジ(エトキシメチル)アミノ]ブチル基、4-[ジ(2-エトキシエチル)アミノ]ブチル基、4-[ジ(2-プロポキシエチル)アミノ]ブチル基、4-[ジ(2-ブトキシエチル)アミノ]ブチル基、4-[ビス(2-シクロヘキシルオキシエチル)アミノ]ブチル基等のジアルキルアミノ基が置換した炭素数3~20のアルキル基；

【0024】メチルスルホニルメチル基、エチルスルホニルメチル基、ブチルスルホニルメチル基、2-メチルスルホニルエチル基、2-エチルスルホニルエチル基、2-ブチルスルホニルエチル基、2-(2-エチルヘキシルスルホニル)エチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルスルホニルメチル基、2, 2, 3, 3-テトラクロロプロピルスルホニルメチル基などのアルキルスルホニル基で置換した炭素数2~20のアルキル基；ベンゼンスルホニルメチル基、2-ベンゼンスルホニルエチル基、3-ベンゼンスルホニルプロピル基、4-ベンゼンスルホニルブチル基、p-トルエンスルホニルメチル基、2-(p-トルエンスルホニル)エチル基、3-(p-トルエンスルホニル)プロピル基、4-(p-トルエンスルホニル)ブチル基などのアリールスルホニル基で置換した炭素数7~15のアルキル基；チアジアゾリノメチル基、ピロリノメチル基、ピロリジノメチル基、ピラゾリジノメチル基、イミダゾリジノメチ

ル基、オキサゾリル基、トリアゾリノメチル基、モルホリノメチル基、インドーリノメチル基、ベンズイミダゾリノメチル基、カルバゾリノメチル基などの複素環基で置換した炭素数2～15のアルキル基等が挙げられる。

【0025】X、X'、X''、X₁～X₁₆、X₁'～X₁₆' およびX₁''～X₁₆'' の置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するアルコキシ基であり、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-オクテチルオキシ基、i-ソ-ブチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、1, 3-ジメチルブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-オクテチルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、1-i-ソ-プロピル-2-メチル-プロポキシ基、1-i-ソ-プロピル-3-メチルブチルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、2-オクテチルドデシルオキシ基などの炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキルアミノ基の例としては、前記に挙げた、置換基を有していてもよい直鎖、または分岐のアルキル基と同様な置換基を有するアルキルアミノ基であり、好ましくは、n-ブチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、n-オクテチルアミノ基、n-デシルアミノ基、n-イソアミルアミノ基、2-プロポキシエチルアミノ基、2-ブトキシエチルアミノ基などのアルキルアミノ基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のジアルキルアミノ基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するジアルキルアミノ基であり、好ましくは、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、ジ-n-オクテチルアミノ基、ジ-n-デシルアミノ基、N-イソアミル-N-メチルアミノ基、ジ(2-エトキシエチル)アミノメチル基、ジ(2-プロポキシエチル)アミノメチル基、ジ(2-ブトキシエチル)アミノ基などのジアルキルアミノ基が挙げられる。

【0026】R_a、R_{a1}、R_{d1}～R_{d8}の具体例として、次の置換基が挙げられる。水素原子、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様なアルキル基；置換基を有していてもよいアシル基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するアシル基であり、好ましくは、ホルミル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i-ソ-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i-ソ-ブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、tert-ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、i-ソ-ペンチルカルボニル基、neo-ペンチルカルボニル基、2-

メチルブチルカルボニル基、ベンゾイル基、メチルベンゾイル基、エチルベンゾイル基、トリルカルボニル基、プロピルベンゾイル基、4-tert-ブチルベンゾイル基、ニトロベンジルカルボニル基、3-ブトキシ-2-ナフトイル基、シンナモイル基などの炭素数1～15のアシル基；R_a、R_{a1}、R_{d1}～R_{d8}の置換基を有していてもよいアリール基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するアリール基であり、好ましくは、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、1-ナフチル基、1-(4'-メチル)ナフチル基、1-(4'-トリフルオロメチル)ナフチル基、4-(5'-メチルベンゾキサゾール-2'-イル)フェニル基などの炭素数6～20のアリール基；R_a、R_{a1}、R_{d1}～R_{d8}の置換基を有していてもよいヘテロアリール基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖または分岐のアルキル基と同様な置換基を有するヘテロアリール基であり、好ましくは、2-フラニル基、ピロリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジニル基、チエニル基、インドーリル基、クマリニル基などの無置換ヘテロアリール基；あるいは以下の置換基、即ち、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクテチル基、n-デシル基、n-メトキシメチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等のアルコキシ基；などの置換基により置換したヘテロアリール基が挙げられる。

【0027】R_b、R_b'、R_b''、R_{b1}～R_{b3}、R_{c1}～R_{c13}の具体例として次の連結基が挙げられる。直鎖または分岐のアルキレン基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、クロロメチレン基、エチレン基、2-(トリフルオロメチル)エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、1-メチルトリメチレン基、テトラメチレン基、1-エチルエチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシルオクタメチレン基、フェノキシメチルデカメチレン基、イコサメチレン基などの炭素数1～20のアルキレン基；R_b、R_b'、R_b''、R_{b1}～R_{b3}、R_{c1}～R_{c13}の置換基を有していてもよいアリーレン基の例としては、前記に挙げた置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基と同様な置換基を有するアリーレン基であり、好ましくは、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、2-メチル-1, 4-フェニレン基、2-トリフルオロメチル-1, 4-フェニレン基、1,

4-ナフチレン基、2-メチル-1,4-ナフチレン基、2-トリフルオロメチル-1,4-ナフチレン基、1,4-(5'-メチルベンゾキサゾール-2'-イル)フェニレン基などの炭素数6~20のアリーレン基；あるいは以下の置換基、即ち、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1-エチルエチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基などの炭素数1~20のアルキレン基；1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-ナフチレン基などの炭素数6~10のアリーレン基などを連結した置換基などが挙げられる。

【0028】連結基 $Q_1 \sim Q_3$ の具体例としては、 $-R_{c1}-CO_2-$ 、 $-R_{c2}-O-CO-$ 、 $-R_{c3}-CO-$ 、 $-R_{c4}-O-$ 、 $-R_{c5}-CONH-$ 、 $-R_{c6}-CR_{d1}=N-$ 、 $-R_{c7}-CR_{d2}=N-NH-$ 、 $-R_{c8}-NHCO-$ 、 $-R_{c9}-N=CR_{d3}-$ 、 $-R_{c10}-NR_{d4}-$ 、 $-R_{c11}-CS-O-$ 、 $-R_{c12}-O-CS-$ 、 $-R_{c13}-N=N-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-NR_{d8}-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ などが挙げられ、好ましくは、 $-R_{c1}-CO_2-$ 、 $-R_{c2}-O-CO-$ 、 $-R_{c4}-O-$ 、 $-R_{c5}-CONH-$ 、 $-R_{c8}-NHCO-$ 、 $-R_{c12}-O-CS-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CR_{d7}-$ 、 $-O-CS-$ または $-N=N-$ などが挙げられ、より好ましくは、 $-R_{c1}-CO_2-$ 、 $-R_{c2}-O-CO-$ 、 $-R_{c5}-CONH-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CR_{d5}=N-$ 、 $-CR_{d6}=N-NH-$ 、 $-NHCO-$ などが挙げられる。

【0029】 M_1 、 M_2 、 M_3 で表される2価の金属原子、3価あるいは4価の金属原子、オキシ金属原子の具体例を以下に述べる。 M_1 、 M_2 、 M_3 で表される2価の金属原子としては、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Mn、Sn、Mg、Pb、Ti等の2価の金属原子が挙げられるが、好ましくはCu、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Mgである。 M_1 、 M_2 、 M_3 で表される3価の金属原子としては、Al-F、Al-Cl、Al-Br、Al-I、Ga-F、Ga-Cl、

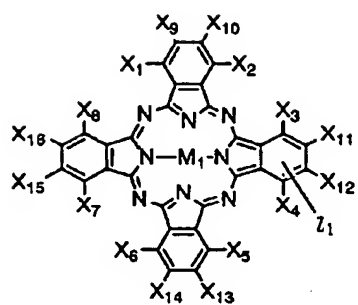
Ga-Br、Ga-I、In-F、In-Cl、In-Br、In-I、Ti-F、Ti-Cl、Ti-Br、Ti-I、Al-C₆H₅、Al-C₆H₄(CH₃)、In-C₆H₅、In-C₆H₄(CH₃)、Mn(OH)、Mn(OC₆H₅)、Mn[OSi(CH₃)₃]、Fe-Cl等の1置換の3価金属原子が挙げられるが、好ましくは、Al-Cl、Ga-Cl、Ti-Cl、Mn(OH)、Mn(OC₆H₅)、Mn[OSi(CH₃)₃]、Fe-Clである。

【0030】 M_1 、 M_2 、 M_3 で表される置換基を有する4価の金属原子としては、CrCl₂、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、TiF₂、TiCl₂、TiBr₂、TiI₂、Sn(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、TiA₂、CrA₂、SiA₂、SnA₂、GeA₂、Ti(OA)₂、Cr(OA)₂、Sn(OA)₂、Ge(OA)₂、Ti(SA)₂、Cr(SA)₂、Sn(SA)₂、Ge(SA)₂〔Aは、前述の置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のアリール基、置換基を有していてもよい直鎖、分岐または環状のヘテロアリール基を示す。〕などの2置換の4価金属原子が挙げられるが、好ましくはCrCl₂、SnCl₂、SnBr₂、ZnCl₂、ZnBr₂、GeCl₂、GeBr₂、TiCl₂、Sn(OH)₂、Ge(OH)₂、Mn(OH)₂、TiA₂、CrA₂、SiA₂、SnA₂、Ti(OA)₂、Cr(OA)₂、Ge(OA)₂である。 M_1 、 M_2 、 M_3 で表されるオキシ金属原子の具体例としては、VO、MnO、TiO等が挙げられる。 M_1 、 M_2 、 M_3 として好ましくは、H₂、Pd、Mg、Cu、Pt、Ni、Co、Zn、VO、TiO、TiA₂、SiA₂、SnA₂、RuA₂、Si(OA)₂、Sn(OA)₂〔Aは、前記のAを意味する。〕が挙げられる。

【0031】以下に、一般式(7)、一般式(8)、一般式(9)を用いて表される一般式(1)~(6)の具体例を示すが、何らこれに限定されるものではない。尚、Z₁~Z₄は、表中に表される基を表す。

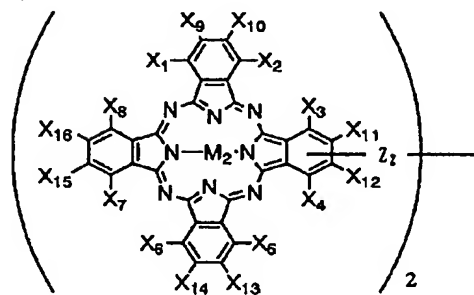
一般式(7)

【化19】



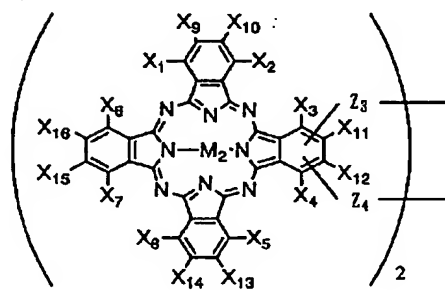
一般式 (8)

【化 20】



一般式 (9)

































【化 21】



【0032】

【表 1】

表1-1 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																M ₁	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		Z ₁
1		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _a	Pd
2		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _b	Pd
3		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _a	Cu
4		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _b	Cu
5		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _c	Cu
6		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _d	H ₂
7		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _e	Cu
8		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _f	Cu

Z₁の置換基

Z_a: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SH
 Z_b: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SCOOCH₃
 Z_c: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-SH
 Z_d: -(CH₂)₆-SH
 Z_e: -(CH₂)₆-SCOOCH₃
 Z_f: -CH₂NHCO-(CH₂)₆-SH
 Z_g: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SH
 Z_h: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SCOOCH₃
 Z_i: -(CH₂)₁₀-SH
 Z_j: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SH
 Z_k: -CH=N-(CH₂)₁₂-SH
 Z_l: -CH=N-NH-(CH₂)₆-SH
 Z_m: -CO-(CH₂)₄-SH
 Z_n: -CONH-(CH₂)₄-SCOOCH₃
 Z_o: -CS-(CH₂)₁₁-SH
 Z_p: -COO-(CH₂)₆-SCOOCH₃
 Z_q: -CS-O-(CH₂)₆-SH
 Z_r: -O-(CH₂)₄-SH
 Z_s: -OCO-(CH₂)₆-SPh
 Z_t: -OCO-(CH₂)₆-SH
 Z_u: -NHCO-(CH₂)₆-SCOOCH₃
 Z_v: -NHCO-(CH₂)₆-SH
 Z_w: -N=N-(CH₂)₆-SH
 Z_x: -N=CN-(CH₂)₅-SH

表1-2 一般式(7)の具体例

置換基																		
化合物	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	Z ₁	M ₁
9		H		Z ₁ -		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _g	Cu
10	\OMe	\OMe	\OMe	\OMe	\OMe	\OMe	\OMe	\OMe	Z ₁	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Z _h	H ₂
11	\NHMe	H	\NHMe	H	\NHMe	H	\NHMe	H	Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	Z _i	Fe
12		H		Z ₁ -		H		H	\SMe	\SMe	\SMe	\SMe	\SMe	\SMe	\SMe	\SMe	Z _j	Al-Cl
13	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	\SBU ⁿ	Z ₁	Cl	H	H	H	H	H	H	Z _k	Co
14		H		Z ₁ -		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _{l'}	Si(OH) ₂
15		H		Z ₁ -		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _m	Co
16	-C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	Z ₁ -C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _{n'}	Ni

Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₆ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SCOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₆ -SH
Zc: -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₆ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Zp: -COO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SH
Ze: -(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₆ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₆ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₈ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=CMe-(CH ₂) ₅ -SH

【0034】

【表3】

表1-3 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																Z ₁	M ₁
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		
17		H		Z ₁ -		H		H		H		Z ₁ -		H		H	Zo	Cu
18	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	Z ₁	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Zp	H ₂
19		H		Z ₁ -		H		H	Z ₁	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	Zq	Zn
20		H		Z ₁ -		H		H	Z ₁	-CH=CH ₂	H	H	H	H	H	H	Zr	Al-GI
21	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	SBu ⁿ	Z ₁	Cl	H	H	H	H	H	Zs	VO
22		H		Z ₁ -		H		H	H	-CHO	H	H	H	H	H	H	Zt	Si(OH) ₂
23	-OC ₈ H ₁₇	H	-OC ₈ H ₁₇	Z ₁ -OC ₈ H ₁₇	H	-OC ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu	Mn
24	-C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	Z ₁ -C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv	H ₂

Z₁の置換基Za: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SHZb: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SCOOCH₃Zc: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-SHZd: -(CH₂)₆-SHZe: -(CH₂)₆-SCOOCH₃Zf: -CH₂NHCO-(CH₂)₈-SHZg: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SHZh: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SCOOCH₃Zi: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SHZj: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SMeZk: -CH=N-(CH₂)₁₂-SHZl': -CH=N-NH(CH₂)₆-SHZm: -CO-(CH₂)₄-SHZn': -CONH-(CH₂)₄-SCOOCH₃Zo: -CS-(CH₂)₁₁-SHZp: -COO-(CH₂)₆-SCOOCH₃Zq: -CS-O-(CH₂)₆-SHZr: -O-(CH₂)₄-SHZs: -OCO-(CH₂)₆-SPhZt: -OCO-(CH₂)₆-SHZu: -NHCO-(CH₂)₆-SCOOCH₃Zv: -NHCO-(CH₂)₆-SHZw: -N=N-(CH₂)₆-SHZx: -N=CMe-(CH₂)₅-SH

表1-4 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																Z ₁	M ₁
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		
25	H			Z ₁		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	Z _a	Cu
26	H			Z ₁	H		H		H	H	H	H	H	H	H	H	Z _b	Cu
27	H			Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _c	Cu
28	H			Z ₁		H	H		H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	Z _d	Cu
29	H			Z ₁	H		H		H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	Z _e	Cu
30	H			Z ₁		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	Z _f	Cu
31	H			Z ₁		H	H										Z _a	Cu
32	H			Z ₁		H	H										Z _b	Cu

Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₆ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SCOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₆ -SH
Zc: -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₆ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Zp: -COO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SH
Ze: -(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₆ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₆ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₆ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=CMe-(CH ₂) ₅ -SH

表1-5 一般式(7)の具体例

置換基

化合物	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	Z ₁	M ₁	
33		H		Z ₁		H		H	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	-OMe	Za	Zn
34		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zb	Zn
35		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za	Fe
36		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za	Pt
37		H		Z ₁		H		H		Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Za	Ni
38		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zb	Si(OH) ₂
39		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za	GaF
40	-OC ₁₀ H ₂₁	H	-OC ₁₀ H ₂₁	Z ₁	-OC ₁₀ H ₂₁	H	-OC ₁₀ H ₂₁	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za	Mn

Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₈ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SGOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₈ -SH
Zc: -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₈ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SM ₈	Zp: -COO-(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₈ -SH
Ze: -(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₈ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₈ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₈ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=CH-(CH ₂) ₅ -SH

【0037】

【表6】

表1-6 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																M ₁		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		Z ₁	
41		H		H		H		H	Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	H	Za	Cu
42		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	Za	Cu
43		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	Za	Cu
44		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	H	H	H	H	H	Za	Cu
45		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	H	H	Z ₁	Z ₁	H	H	H	Za	Cu
46		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	H	H	H	Za	Cu
47		H		H		H		H	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Za	Cu
48	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Za	Cu

Z₁の置換基Za: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SHZb: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SCOCH₃Zc: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-SHZd: -(CH₂)₆-SHZe: -(CH₂)₆-SCOCH₃Zf: -CH₂NHCO-(CH₂)₈-SHZg: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SHZh: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SCOC₂H₅Zi: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SHZj: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SMeZk: -CH=N-(CH₂)₁₂-SHZl': -CH=N-NH(CH₂)₆-SHZm: -CO-(CH₂)₄-SHZn': -CONH-(CH₂)₄-SCOCH₃Zo: -CS-(CH₂)₁₁-SHZp: -COO-(CH₂)₆-SCOCH₃Zq: -CS-O-(CH₂)₆-SHZr: -O-(CH₂)₄-SHZs: -OCO-(CH₂)₆-SPhZt: -OCO-(CH₂)₆-SHZu: -NHCO-(CH₂)₆-SCOCH₃Zv: -NHCO-(CH₂)₆-SHZw: -N=N-(CH₂)₆-SHZx: -N=CMe-(CH₂)₅-SH

【0038】

【表7】

表1-7 一般式(7)の具体例

置換基

化合物

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	Z ₁	M ₁	
49		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _i	Cu
50		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _j	Cu
51		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _k	Cu
52		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _l	Cu
53		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _m	Cu
54		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _n	Cu
55		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _o	Cu
56		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _p	Cu

Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₆ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SCOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₆ -SH
Zc: -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₆ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Zp: -COO-(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SH
Ze: -(CH ₂) ₆ -SCOCCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₈ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₆ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₆ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=Me-(CH ₂) ₅ -SH

【0039】

【表8】

表1-8 一般式(7)の具体例







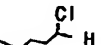











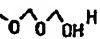
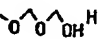
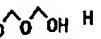







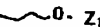
化合物	置換基																		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	Z ₁	M ₁	
57		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zq	Cu
58		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zr	Cu
59		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zs	Cu
60		H		H		Z ₁		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zs	Zn
61		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zt	Cu
62		Z ₁		Z ₁		Z ₁		Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zt	Zn
63		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu	Cu
64		Z ₁		Z ₁		Z ₁		Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu	Zn

Z₁の置換基Za: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SHZb: -CH₂OCO-(CH₂)₅-SCOOCH₃Zc: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-SHZd: -(CH₂)₆-SHZe: -(CH₂)₆-SCOOCH₃Zf: -CH₂NHCO-(CH₂)₈-SHZg: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SHZh: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-SCOC₂H₅Zi: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SHZj: -CH₂O-(CH₂)₁₀-SMeZk: -CH=N-(CH₂)₁₂-SHZl': -CH=N-NH-(CH₂)₆-SHZm: -CO-(CH₂)₄-SHZn': -CONH-(CH₂)₄-SCOOCH₃Zo: -CS-(CH₂)₁₁-SHZp: -COO-(CH₂)₆-SCOOCH₃Zq: -CS-O-(CH₂)₆-SHZr: -O-(CH₂)₄-SHZs: -OCO-(CH₂)₆-SPhZt: -OCO-(CH₂)₆-SHZu: -NHCO-(CH₂)₆-SCOOCH₃Zv: -NHCO-(CH₂)₆-SHZw: -N=N-(CH₂)₆-SHZx: -N=CMe-(CH₂)₅-SH

【0040】

【表9】

表1-9 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																M ₁		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		Z ₁	
65		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _a	Mg
66	H	H	H	Z ₁	H	H	H	H	-C ₁₈ H ₃₇ -n	H	-C ₁₈ H ₃₇ -n	H	-C ₁₈ H ₃₇ -n	H	-C ₁₈ H ₃₇ -n	H	Z _r	Pt	
67		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _p	Ni
68		H		H		Z ₁		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _q	Mn
69		H		H		Z ₁		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _d	Fe
70	H	H	H	H	H	H	H	H		H		H		H		H		Z _d	Co
71		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _i	Sn
72		Z ₁		Z ₁		Z ₁		Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _j	GeCl ₂

Z₁の置換基

Z _a : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Z _g : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SH	Z _m : -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Z _s : -OCO-(CH ₂) ₆ -SPh
Z _b : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCH ₃	Z _h : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SCOC ₂ H ₅	Z _n : -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCH ₃	Z _t : -OCO-(CH ₂) ₆ -SH
Z _c : -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Z _i : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Z _o : -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Z _u : -NHCO-(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃
Z _d : -(CH ₂) ₆ -SH	Z _j : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Z _p : -COO-(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃	Z _v : -NHCO-(CH ₂) ₆ -SH
Z _e : -(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃	Z _k : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Z _q : -CS-O-(CH ₂) ₆ -SH	Z _w : -N=N-(CH ₂) ₆ -SH
Z _f : -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₆ -SH	Z _l : -CH=N-NH(CH ₂) ₆ -SH	Z _r : -O-(CH ₂) ₄ -SH	Z _x : -N=CH-(CH ₂) ₆ -SH

【0041】

【表10】

表1-10 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																M ₁		
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		Z ₁	
73		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _q	Cr(SMe) ₂
74		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _r	Pd
75		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _s	Pt
76		H		H		Z ₁		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z ₉	Ni
77		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _t	Pb
78									Z ₁	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _t	TiI
79		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _u	InPh
80		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _u	Pd

Z₁の置換基

Za: $-\text{CH}_2\text{OCD}-(\text{CH}_2)_5-\text{SH}$	Zg: $-(\text{CH}_2)_3-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$	Zm: $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{SH}$	Zs: $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SPh}$
Zb: $-\text{CH}_2\text{OCD}-(\text{CH}_2)_5-\text{SCOC}_2\text{H}_5$	Zh: $-(\text{CH}_2)_3-\text{GOO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SCOC}_2\text{H}_5$	Zn: $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4-\text{SCOC}_2\text{H}_5$	Zt: $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$
Zc: $-(\text{CH}_2)_5\text{OCO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SH}$	Zi: $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SH}$	Zo: $-\text{CS}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SH}$	Zu: $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SCOC}_2\text{H}_5$
Zd: $-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$	Zj: $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SMe}$	Zp: $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SCOC}_2\text{H}_5$	Zv: $-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$
Ze: $-(\text{CH}_2)_6-\text{SCOC}_2\text{H}_5$	Zk: $-\text{CH}=\text{N}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SH}$	Zq: $-\text{CS}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$	Zw: $-\text{N}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$
Zf: $-(\text{CH}_2)\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{SH}$	Zl': $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{SH}$	Zr: $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{SH}$	Zx: $-\text{N}=\text{CMe}-(\text{CH}_2)_5-\text{SH}$

【0042】

【表 1 1】

表1-11 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																Z ₁	M ₁
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		
81		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu	Cu
82		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv	Cu
83		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zw	Cu
84		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zw	Cu
85		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv	Pd
86		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv	Pd
87		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zw	Pd
88		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zw	Pd

Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₈ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -SCOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₈ -SH
Zc: -(CH ₂) ₆ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₈ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Zp: -COO-(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₈ -SH
Ze: -(CH ₂) ₈ -SCOCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₈ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₈ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₈ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=CM ₆ -(CH ₂) ₅ -SH

【0043】

【表12】

表1-12 一般式(7)の具体例

化合物	置換基																	M ₁
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	Z ₁	
89		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _v	Co
90		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _v	Co
91		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _w	Co
92		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _w	Co
93		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _x	Pd
94		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _x	Cu
95		H		Z ₁	H			H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _x	Cu
96		H		Z ₁		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Z _x	Co

































Z₁の置換基

Za: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SH	Zg: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SH	Zm: -CO-(CH ₂) ₄ -SH	Zs: -OCO-(CH ₂) ₆ -SPh
Zb: -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -SCOCH ₃	Zh: -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -SCOC ₂ H ₅	Zn': -CONH-(CH ₂) ₄ -SCOCH ₃	Zt: -OCO-(CH ₂) ₆ -SH
Zc: -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zi: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SH	Zo: -CS-(CH ₂) ₁₁ -SH	Zu: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃
Zd: -(CH ₂) ₆ -SH	Zj: -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -SMe	Zp: -COO-(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃	Zv: -NHCO-(CH ₂) ₆ -SH
Ze: -(CH ₂) ₆ -SCOCH ₃	Zk: -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -SH	Zq: -CS-O-(CH ₂) ₆ -SH	Zw: -N=N-(CH ₂) ₆ -SH
Zf: -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -SH	Zl': -CH=N-NH(CH ₂) ₆ -SH	Zr: -O-(CH ₂) ₄ -SH	Zx: -N=CMe-(CH ₂) ₅ -SH

【0044】

【表13】

表1-13 一般式(8)の具体例

化合物	置換基																Z ₂	M ₂	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆			
97		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za ₂	Pd
98		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zb ₂	Pd
99		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zc ₂	Cu
100		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zd ₂	Cu
101		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ze ₂	Cu
102		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zf ₂	H ₂
103		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu ₂	Cu
104		H		Z ₂		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv ₂	Cu

Z₂の置換基Za₂: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-Zb₂: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-Zc₂: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-S-Zd₂: -(CH₂)₈-S-Ze₂: -(CH₂)₈-S-Zf₂: -CH₂NHCO-(CH₂)₈-S-Zg₂: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₈-S-Zh₂: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₈-S-Zi₂: -CH₂O-(CH₂)₁₀-S-Zj₂: -CH₂O-(CH₂)₁₂-S-Zk₂: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-Zl₂: -CH=N-NH(CH₂)₆-S-Zm₂: -CO-(CH₂)₄-S-Zn₂: -CONH-(CH₂)₄-S-Zo₂: -CS-(CH₂)₁₁-S-Zp₂: -COO-(CH₂)₈-S-Zq₂: -CS-O-(CH₂)₆-S-Zr₂: -O-(CH₂)₄-S-Zs₂: -OCO-(CH₂)₆-S-Zt₂: -OCO-(CH₂)₈-S-Zu₂: -NHCO-(CH₂)₆-S-Zv₂: -NHCO-(CH₂)₈-S-Zw₂: -N=N-(CH₂)₆-S-Zx₂: -N=CMe-(CH₂)₅-S-

【0045】

【表14】

表1-14 一般式(8)の具体例

置換基																
化合物	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	M ₂
105										H	H	H	H	H	H	Cu
106											Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	H ₂
107											H	H	H	H	H	Fe
108																Al-Cl
109																Co
110																Zl ₂ Si(OH) ₂
111																Co
112																Ni

Z₂の置換基

Za ₂ : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₈ -S-	Za ₂ : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -S-	Za ₂ : -CO-(CH ₂) ₄ -S-	Za ₂ : -OCO-(CH ₂) ₆ -S-
Zb ₂ : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-	Zb ₂ : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -S-	Zb ₂ : -CONH-(CH ₂) ₄ -S-	Zb ₂ : -OCO-(CH ₂) ₆ -S-
Zc ₂ : -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -S-	Zc ₂ : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -S-	Zc ₂ : -CS-(CH ₂) ₁₁ -S-	Zc ₂ : -NHCO-(CH ₂) ₆ -S-
Zd ₂ : -(CH ₂) ₈ -S-	Zd ₂ : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₂ -S-	Zd ₂ : -COO-(CH ₂) ₆ -S-	Zd ₂ : -NHCO-(CH ₂) ₆ -S-
Ze ₂ : -(CH ₂) ₈ -S-	Ze ₂ : -CH=NH-(CH ₂) ₁₂ -S-	Ze ₂ : -CS-O-(CH ₂) ₆ -S-	Ze ₂ : -N=N-(CH ₂) ₆ -S-
Zf ₂ : -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -S-	Zf ₂ : -CH=NH-(CH ₂) ₆ -S-	Zf ₂ : -O-(CH ₂) ₄ -S-	Zf ₂ : -N=OMe-(CH ₂) ₅ -S-

[0046]

[表15]

表1-15 一般式(8)の具体例

化合物	置換基																Z ₂	M ₂
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆		
113		H		Z ₂ -O-	H		H		H		H		Z ₁ -O-	H		H	Zo ₂	Co
114	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	Z ₂	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Zp ₂	H ₂
115		H		H		H		H	Z ₂	H	H	H	H	H	H	H	Zq ₂	Co
116		H		H		H		H	Z ₂	-CH=CH ₂	H	H	H	H	H	H	Zr ₂	Fe-Cl
117	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	ⁿ SBu ⁿ	Z ₂	Cl	H	H	H	H	H	H	Zs ₂	Zn
118		H		Z ₂ -O-	H		H	H	-CHO	H	H	H	H	H	H	H	Zt ₂	H ₂
119	-OC ₈ H ₁₇	H	-OC ₈ H ₁₇	Z ₂ -OC ₈ H ₁₇	H	-OC ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zu ₂	H ₂
120	-C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	Z ₂ -C ₈ H ₁₇	H	-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Za ₂	H ₂

Z₂の置換基Za₂: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-Zb₂: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-Zc₂: -(CH₂)₅OCO-(CH₂)₁₀-S-Zd₂: -(CH₂)₆-S-Ze₂: -(CH₂)₈-S-Zf₂: -CH₂NHCO-(CH₂)₈-S-Zg₂: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₆-S-Zh₂: -(CH₂)₃-COO-(CH₂)₈-S-Zi₂: -CH₂O-(CH₂)₁₀-S-Zj₂: -CH₂O-(CH₂)₁₂-S-Zk₂: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-Zl₂: -CH=N-NH(CH₂)₆-S-Zm₂: -CO-(CH₂)₄-S-Zn₂: -CONH-(CH₂)₄-S-Zo₂: -CS-(CH₂)₁₁-S-Zp₂: -COO-(CH₂)₆-S-Zq₂: -CS-O-(CH₂)₆-S-Zr₂: -O-(CH₂)₄-S-Zs₂: -OCO-(CH₂)₆-S-Zt₂: -OCO-(CH₂)₈-S-Zu₂: -NHCO-(CH₂)₆-S-Zv₂: -NHCO-(CH₂)₈-S-Zw₂: -N=N-(CH₂)₆-S-Zx₂: -N=CN-(CH₂)₅-S-

【0047】

【表16】

表1-16 一般式(8)の具体例

化合物	置換基																Z ₂	M ₂	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆			
121	H			Z ₂		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zv ₂	Cu
122	H			Z ₂		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zw ₂	Cu
123	H			Z ₂		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zx ₂	Cu
124	H			Z ₂		H	H		H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	H	-SO ₃ H	H	Zd ₂	Cu
125	H			Z ₂		H	H		H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	-CO ₂ H	H	Ze ₂	Cu
126	H			Z ₂		H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Zf ₂	Cu
127	H			Z ₂		H	H											Za ₂	Cu
128	H			Z ₂		H	H											Zb ₂	Cu

Z₂の置換基

Za ₂ : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -S-	Zg ₂ : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₆ -S-	Zm ₂ : -CO-(CH ₂) ₄ -S-	Zs ₂ : -OCO-(CH ₂) ₆ -S-
Zb ₂ : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-	Zh ₂ : -(CH ₂) ₃ -COO-(CH ₂) ₈ -S-	Zn ₂ : -CONH-(CH ₂) ₄ -S-	Zt ₂ : -OCO-(CH ₂) ₈ -S-
Zc ₂ : -(CH ₂) ₅ OCO-(CH ₂) ₁₀ -S-	Zi ₂ : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₀ -S-	Zo ₂ : -CS-(CH ₂) ₁₁ -S-	Zu ₂ : -NHCO-(CH ₂) ₆ -S-
Zd ₂ : -(CH ₂) ₆ -S-	Zj ₂ : -CH ₂ O-(CH ₂) ₁₂ -S-	Zp ₂ : -COO-(CH ₂) ₆ -S-	Zv ₂ : -NHCO-(CH ₂) ₈ -S-
Ze ₂ : -(CH ₂) ₈ -S-	Zk ₂ : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -S-	Zq ₂ : -CS-O-(CH ₂) ₆ -S-	Zw ₂ : -N=N-(CH ₂) ₆ -S-
Zf ₂ : -CH ₂ NHCO-(CH ₂) ₈ -S-	Zl ₂ : -CH=N-NH(CH ₂) ₆ -S-	Zr ₂ : -O-(CH ₂) ₄ -S-	Zx ₂ : -N=CMe-(CH ₂) ₅ -S-

【0048】

【表17】

表1-17 一般式(9)の具体例
































化合物	置換基																M ₃
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	
129		H		H				H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Pd
130		H		H				H	H	H	Z _{b3}	Z _{b4}	H	H	H	H	Cu
131		H	H	H				H	H	H	Z _{c3}	Z _{c4}	H	H	H	H	Pd
132		H	H	H				H	H	H	Z _{d3}	Z _{d4}	H	H	H	H	Cu
133		H	H	H				H	H	H	Z _{e3}	Z _{e4}	H	H	H	H	Cu
134			H					H	H	H	Z _{f3}	Z _{f4}	H	H	H	H	Cu
135								H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Cu
136								H	H	H	Z _{b3}	Z _{b4}	H	H	H	H	Cu

Z₃の置換基	Z₄の置換基
Z _{a3} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -S-	Z _{a4} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -S-
Z _{b3} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-	Z _{b4} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-
Z _{c3} : -(CH ₂) ₈ -S-	Z _{c4} : -(CH ₂) ₈ -S-
Z _{d3} : -COO-(CH ₂) ₈ -S-	Z _{d4} : -COO-(CH ₂) ₈ -S-
Z _{e3} : -O-(CH ₂) ₄ -S-	Z _{e4} : -O-(CH ₂) ₄ -S-
Z _{f3} : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -S-	Z _{f4} : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -S-

【0049】

【表18】

表1-18 一般式(9)の具体例

化合物	置換基																
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	M ₃
137		H	H	H				H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Pd
138		H	H	H				H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	H ₂
139		H	H	H				H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Co
140		H	H	H				H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Ni
141		H	Z _{a3}	Z _{a4}				H	H	H	H	H	H	H	H	H	Cu
142		H	Z _{b3}	H				H	H	H	Z _{b4}	H	H	H	H	H	H ₂
143	H	H	Z _{c3}	H	H	H	H	H	H	H	Z _{c4}	H	H	H	H	H	Zn
144				H					H	H	Z _{d3}	Z _{d4}	H	H	H	H	H ₂

Z₃の置換基
 Za₃: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-
 Zb₃: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-
 Zc₃: -(CH₂)₆-S-
 Zd₃: -COO-(CH₂)₆-S-
 Ze₃: -O-(CH₂)₄-S-
 Zf₃: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-
 Z₄の置換基
 Za₄: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-
 Zb₄: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-
 Zc₄: -(CH₂)₆-S-
 Zd₄: -COO-(CH₂)₆-S-
 Ze₄: -O-(CH₂)₄-S-
 Zf₄: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-

【0050】

【表19】

表1-19 一般式(9)の具体例

化合物	置換基																M ₃
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	
145		H	H	H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{b4}	H	H	H	H	Pd
146		H	H	H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{c4}	H	H	H	H	Pd
147		H		H		H		H	H	H	Z _{c3}	Z _{d4}	H	H	H	H	Cu
148		H		H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{d4}	H	H	H	H	Cu
149		H		H		H		H	H	H	Z _{b3}	Z _{f4}	H	H	H	H	Cu
150		H		H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	Cu
151		H		H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	H ₂
152		H		H		H		H	H	H	Z _{a3}	Z _{a4}	H	H	H	H	H ₂

Z₃の置換基	Z₄の置換基
Z _{a3} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -S-	Z _{a4} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₅ -S-
Z _{b3} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-	Z _{b4} : -CH ₂ OCO-(CH ₂) ₇ -S-
Z _{c3} : -(CH ₂) ₆ -S-	Z _{c4} : -(CH ₂) ₆ -S-
Z _{d3} : -COO-(CH ₂) ₆ -S-	Z _{d4} : -COO-(CH ₂) ₆ -S-
Z _{e3} : -O-(CH ₂) ₄ -S-	Z _{e4} : -O-(CH ₂) ₄ -S-
Z _{f3} : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -S-	Z _{f4} : -CH=N-(CH ₂) ₁₂ -S-

【0051】

【表20】

表1-20 一般式(9)の具体例

化合物	置換基																M ₃
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆	
153		H	Z _{a3}	Z _{a4}		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ni
154		H	Z _{a3}	Z _{a4}		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Si(S-n-C ₄ H ₉) ₂
155		H	Z _{a3}	Z _{a4}		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Pd
156		H	Z _{b3}	Z _{b4}		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Cu
157		H	Z _{c3}	Z _{c4}		H		H	H	H	H	H	H	H	H	H	Co
158		H	Z _{a3}	H		H		H	H	H	Z _{a4}	H	H	H	H	H	Zn
159		H	Z _{a3}	H		H		H	H	H	H	Z _{a4}	H	H	H	H	Ni
160		H	Z _{f3}	H		H		H	H	H	H	Z _{f4}	H	H	H	H	Si(OC ₂ H ₅) ₂

Z₃の置換基

Z_{a3}: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-

Z_{b3}: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-

Z_{c3}: -(CH₂)₈-S-

Z_{d3}: -COO-(CH₂)₈-S-

Z_{e3}: -O-(CH₂)₄-S-

Z_{f3}: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-

Z₄の置換基

Z_{a4}: -CH₂OCO-(CH₂)₅-S-

Z_{b4}: -CH₂OCO-(CH₂)₇-S-

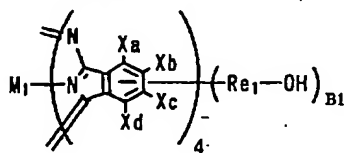
Z_{c4}: -(CH₂)₈-S-

Z_{d4}: -COO-(CH₂)₈-S-

Z_{e4}: -O-(CH₂)₄-S-

Z_{f4}: -CH=N-(CH₂)₁₂-S-

【００５２】本発明に係るフタロシアニン化合物は、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、以下の方法により製造することができる。一般式（１）および（２）で表されるフタロシアニン化合物は、硫黄原子を有する化合物をフタロシアニン化合物に、連結基部位で結合させることにより製造することができる。以下、一般式（５）および（６）で表されるフタロシアニンを例として、製造法に関して説明する。Ｑがエステル結合を含む連結基である一般式（５）で表されるフタロシアニン化合物〔一般式（１２）で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式（１０）で表されるヒドロキシル基が置換したフタロシアニン化合物と一般式（１１）で表される硫黄原子を含むカルボン酸化合物を公知のエステル化反応を用いることにより製造できる。



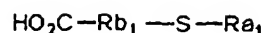
〔式中、 M_1 および B_1 は、一般式 (5) の M_1 および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式 (5) の X_1

【0053】公知のエステル化法としては、例えば、
(1) 一般式(11)で表される硫黄原子を含むカルボン酸化合物をハロゲン化剤(例えば、チオニルクロライド、オキサリルクロライド)によりカルボン酸ハロゲン化物とした後、一般式(10)で表されるヒドロキシ基が置換したフタロシアニン化合物と塩基(例えばトリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基)の存在下に反応させる方法、(2) 一般式(11)で表される硫黄原子を含むカルボン酸化合物と脱水縮合剤(例えば、ジエチルアゾジカルボン酸、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド)により縮合する方法を挙げることができる。
一般式(10)

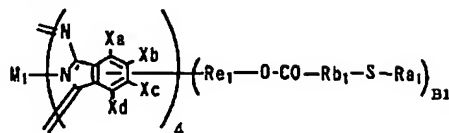
【化22】

～X₁₆と同じ置換基を表し、R_{e1}は、一般式(5)のQ₁におけるR_{c2}または単結合を表す]

一般式(11)

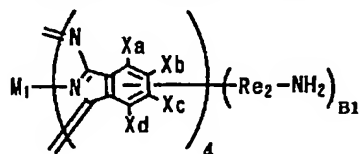


〔式中、 Ra_1 および Rb_1 は、一般式(5)の Ra_1 および Rb_1 と同じである〕

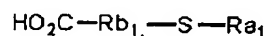


〔式中、 M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Re_1 は、一般式(5)の Q_1 における Rc_2 または単結合を表す〕 Q がアミド結合を含む連結基である一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物〔一般式(14)で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式(13)で表されるアミノ基が置換したフタロシアニン化合物と一般式(11)で表される硫黄原子を含むカルボン酸化合物を公知のアミド化反応を用いることにより製造できる。

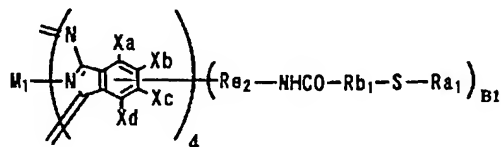
【0054】公知のアミド化法としては、例えば、
(1)一般式(11)で表される硫黄原子を含むカルボ



〔式中、 M_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 および B_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Re_2 は、一般式(5)の



〔式中、 Ra_1 および Rb_1 は、一般式(5)の Ra_1 および Rb_1 と同じである〕



〔式中、 M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Re_2 は、一般式(5)の Q_1 における Rc_8 または単結合を表す〕

【0055】 Q がエーテル結合を含む連結基である一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物〔一般式(16)で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式(1

【化23】

一般式(12)

【化24】

ン酸化合物をハロゲン化剤(例えば、チオニルクロライド、オキサリルクロライド)によりカルボン酸ハロゲン化物とした後、一般式(13)で表されるアミノ基が置換したフタロシアニン化合物とを塩基(例えばトリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基)の存在下に反応させる方法、(2)一般式(11)で表される硫黄原子を含むカルボン酸化合物と脱水縮合剤(例えば、 N 、 N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド)により縮合する方法を挙げることができる。

一般式(13)

【化25】

Q_1 における Rc_8 または単結合を表す〕

一般式(11)

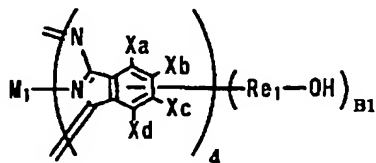
【化26】

一般式(14)

【化27】

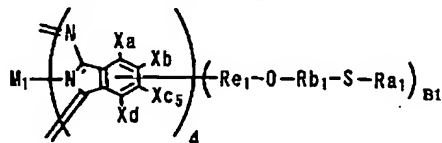
0)で表されるヒドロキシル基が置換したフタロシアニン化合物と、一般式(15)で表される硫黄原子を含む化合物とを公知のエーテル化反応を用いて反応させることにより製造することができる。公知のエーテル化法としては例えば、一般式(15)で表される L が、ハロゲン、 p -トルエンスルホンルオキシ基、トリフルオロメタンスルホンルオキシ基の場合、塩基(例えば、水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)の存

在下一般式(10)と一般式(15)を反応させる方法、また R_{e1} が単結合である場合には、 L がヒドロキシル基である一般式(15)と一般式(10)とをジエチルアゾカルボン酸などの脱水縮合剤により脱水縮合す



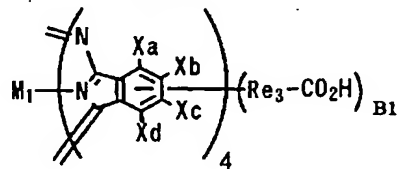
〔式中、 M_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e1} は、一般式(5)
 $L-R_{b1}-S-R_{a1}$

〔式中、 L は、臭素、塩素などのハロゲン原子、p-トルエンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基およびヒドロキシ基などの脱離基を表し、 R_{a1} および R_{b1} は、一般式(5)の R_{a1} および R



〔式中、 M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および B_1 は、一般式(5)の M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e1} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c4} または単結合を表す〕

【0056】 Q がエステル結合を含む連結基である一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物〔一般式(19)で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式(17)で表されるカルボキシル基が置換したフタロシアニ



〔式中、 M_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e3} は、一般式(5)
 $HO-R_{b1}-S-R_{a1}$

〔式中、 R_{a1} および R_{b1} は、一般式(5)の R_{a1} および R_{b1} と同じである〕

る方法を挙げることができる。

一般式(10)

【化28】

の Q_1 における R_{c4} または単結合を表す〕

一般式(15)

【化29】

b_1 と同じである〕

一般式(16)

【化30】

ン化合物と、一般式(18)で表される硫黄原子を含む化合物とを公知のエステル化反応を用いて反応させることにより製造することができる。なお、公知のエステル化反応とは、一般式(12)で表されるフタロシアニン化合物の製造法で述べた製造方法を挙げることができる。

一般式(17)

【化31】

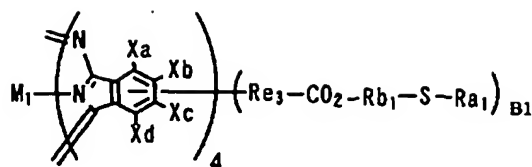
の Q_1 における R_{c1} または単結合を表す〕

一般式(18)

【化32】

一般式(19)

【化33】



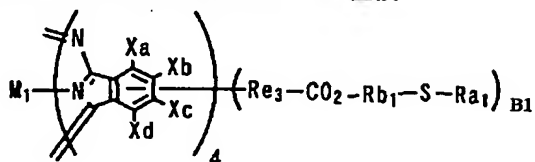
〔式中、 M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および $B1$ は、一般式(5)の M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および $B1$ と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e3} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c1} または単結合を表す〕

【0057】Qがチオエステル結合を含む連結基である一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物〔一般式(20)で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式(19)で表されるカルボキシ基が連結基として置換

したフタロシアニン化合物を公知のチオカルボニル化反応を用いることにより製造できる。公知のチオカルボニル化法としては、例えば、カルボキシル基が連結基として置換したフタロシアニン化合物を、ローソン試薬、五硫化ニリンおよび硫化水素などのチオ化剤と反応させる方法を挙げることができる。

一般式 (19)

【化 3 4】

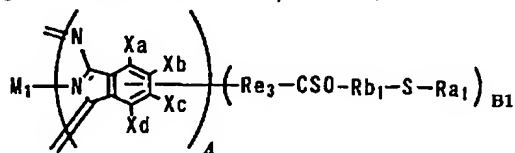


〔式中、 M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および $B1$ は、一般式(5)の M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および $B1$ と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e3} は、一般式(5)の Q_1 における

R c 1 1 または単結合を表す]

一般式 (20)

【化 3 5】



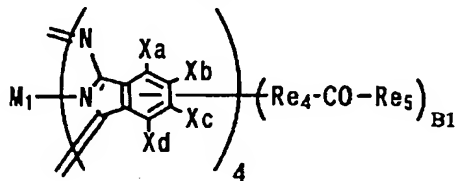
〔式中、 M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および B_1 は、一般式(5)の M_1 、 R_{a1} 、 R_{b1} および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e3} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c11} または単結合を表す〕

【0058】Qがアゾメチン結合を含む連結基である一般式(5)で表されるフタロシアニン化合物〔一般式(23)で表されるフタロシアニン化合物〕は、一般式(21)で表されるカルボキシル基が置換したフタロシ

アミン化合物と、一般式(22)で表される硫黄原子を含む化合物とを公知の脱水縮合反応を用いて反応させることにより製造することができる。なお、公知の脱水縮合反応とは、塩基(例えばトリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩基)の存在下に反応させる方法を挙げることができる。

一般式 (21)

【化 3 6】

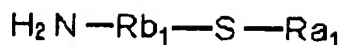


[式中、 M_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 および B_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e4} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c6} または単結合を表し、 R_{e5} は、

一般式 (5) の Q_1 における R_{d1} を表す]

一般式 (22)

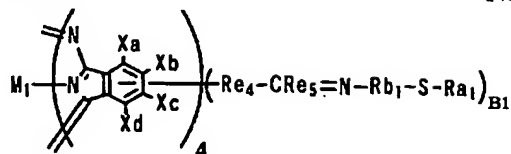
【化37】



〔式中、 Ra_1 および Rb_1 は、一般式(5)の Ra_1 および Rb_1 と同じである〕

一般式(23)

【化38】



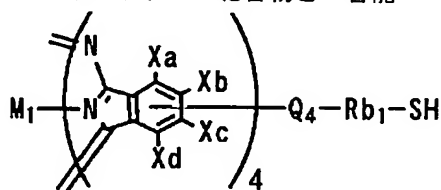
〔式中、 M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 は、一般式(5)の M_1 、 Ra_1 、 Rb_1 および B_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Re_4 は、一般式(5)の Q_1 における Re_6 または単結合を表し、 Re_5 は、一般式(5)の Q_1 における Rd_1 を表す〕

【0059】一般式(6)で表されるフタロシアニン化合物は、硫黄原子を有するフタロシアニン化合物を二量化する方法、もしくは、フタロシアニン化合物と二官能

性の硫黄原子を有する化合物を結合させるように反応させる方法を用いることにより製造することができる。一般式(25)で表されるフタロシアニン2量体は、一般式(5)で表されるチオール化合物を酸化剤(例えば、酸素、塩化鉄などの酸化剤)による酸化反応によりジスルフィド化することで製造することができる。

一般式(24)

【化39】

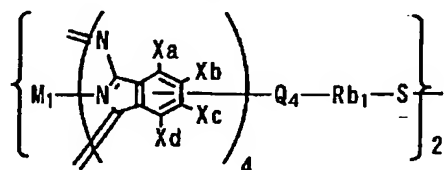


〔式中、 M_1 、 Rb_1 は、一般式(5)の M_1 、 Rb_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Q_4 は、一般式(5)の Q_1

と同じ連結基を表す〕

一般式(25)

【化40】



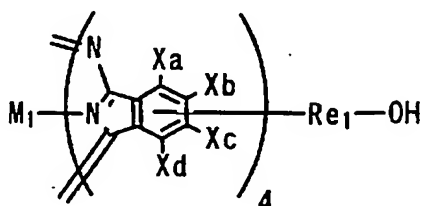
〔式中、 M_1 、 Rb_1 は、一般式(6)の M_2 または M_3 、 Rb_2 または Rb_3 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基を表し、 Q_4 は、一般式(6)の Q_2 および/または Q_3 と同じ連結基を表す〕

【0060】一般式(6)で表されるフタロシアニン2量体は、別法としてジスルフィド化合物とフタロシアニン化合物を反応させることによっても製造することがで

きる。具体的には、例えば一般式(28)で表されるフタロシアニン2量体は、一般式(26)で表されるヒドロキシ基が置換したフタロシアニン化合物と一般式(27)で表される硫黄原子を含むジカルボン酸化合物を公知のエステル化反応を用いることにより製造できる。

一般式(26)

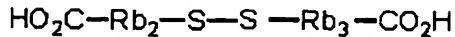
【化41】



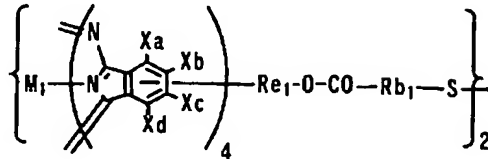
〔式中、 M_1 は、一般式(5)の M_1 と同じであり、 $\text{Xa} \sim \text{Xd}$ は、一般式(5)の $\text{X}_1 \sim \text{X}_{16}$ と同じ置換基

と同じ置換基を表す〕

を表し、 R_{e1} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c2} または単結合を表す]



[式中、 R_{b2} および R_{b3} は、一般式(6)の R_{b2} および R_{b3} と同じ置換基を表す]



[式中、 M_1 は、一般式(5)の M_1 と同じであり、 $X_a \sim X_d$ は、一般式(5)の $X_1 \sim X_{16}$ と同じ置換基を表し、 R_{e1} は、一般式(5)の Q_1 における R_{c2} または単結合を表し、 R_{b2} は、一般式(6)の R_{b2} および/または R_{b3} と同じ置換基を表す]

また、一般式(6)で表されるフタロシアニン化合物は、例えばPure Applied Chemistry (第71巻、2145-2151頁、1999年)、Synthesis (1283-1286頁、1995年)記載の方法によっても製造することができる。

【0061】本発明に係る光電変換素子について述べる。本発明に係る光電変換素子は、例えば、(1)自己集合単分子膜型素子、(2)グレッツェル型素子である。代表的な素子構成として、図1に(1)の自己集合単分子膜型素子、図2に(2)のグレッツェル型素子を挙げた。本発明に係る素子は、基板1および透明基板2などの基板材料、導電層3および透明導電層4などの導電層、色素吸着半導体層5などを構成する半導体層、色素層6および色素吸着半導体層6などを構成する色素層、電荷移動層7などの電荷移動層などからなる。基板材料としては、金属、ガラスおよび樹脂が挙げられる。金属の具体例として、銅、ステンレス鋼およびアルミニウムなどが挙げられる。ガラスの具体例としては、ホウケイ酸ガラス、ケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、ケイ酸アルカリガラス、カリ石灰ガラス、鉛ガラス、バリウムガラスなどのケイ酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、リン酸塩ガラスなどが挙げられる。樹脂の具体例としては、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、テフロン(R)などフッ素樹脂が挙げられる。基板は、透明であっても半透明であってもよく、着色していてもよい。基板の材料として好ましくは、透明なホウケイ酸ガラス、ポリカーボネートを用いる。

【0062】導電層としては、金属、導電性金属酸化物および導電性有機物が挙げられる。本発明に係る導電層に用いる金属の具体例としては、仕事関数が3.5~6.0 eVの金属を用いることができる。例えば、白金、金、銀、銅、コバルト、鉄、ニッケル、パラジウ

一般式(27)

【化42】

一般式(28)

【化43】

ム、バナジウム、ロジウム、タングステン、亜鉛などを挙げることができる。金属の導電層は、基板上に蒸着もしくはスパッタにより形成することができる。導電層の形成法は、Thin Solid Films (第350巻、223-227頁、1999年)記載の方法が好ましい。導電層の表面は平滑なものが好ましいが、単位面積当たりの表面積を増やすために凹凸を有しても構わない。また、微粒子化した導電層を形成させることにより多孔質化させてもよい。

【0063】また、金属層と基板との間にさらに1層以上の金属層を形成しても良い。金属層と基板の間に用いる金属の例として、ケイ素、雲母、チタン、アルミニウム、亜鉛、コバルト、銅などがあり、好ましくはケイ素、雲母、チタン、コバルトである。また、金属層に用いる金属は、いずれの層においても単独で使用してもよくあるいは複数併用してもよい。導電性金属酸化物の具体例としては、導電性の金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーパした酸化スズなど)が挙げられ、層を形成した際に表面抵抗が低いものほど良い。好ましい表面抵抗の範囲としては $100 \Omega / \text{cm}^2$ 以下であり、更に好ましくは $30 \Omega / \text{cm}^2$ 以下である。この下限には特に制限はないが通常は $0.1 \sim 10 \Omega / \text{cm}^2$ 程度である。導電層の厚さは、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。また、透明な基板に導電性の金属酸化物の層を $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度形成した場合には、透明電極として使用することができる。導電性有機物の具体例としては、一般の炭素電極に用いられる炭素材料やフラーレンなどの炭素材料、カーボンナノチューブ、ポリアセチレンなどの炭化水素、置換基を有していてもよいポリアニリンやポリチオフェンなどの導電性高分子、テトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタンなどの電荷移動錯体を、蒸着法、スピンコート法等により基板上に形成したものが挙げられる。自己集合単分子膜型素子に用いる金属層として好ましいのは金である。また、金属層の表面の状態として、好ましくは、結晶系が(111)面を有するものを用いる。

【0064】色素吸着半導体層は、半導体層と色素層などから構成される。半導体層の材料の具体例としては、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、

SnO_2 などの金属酸化物が挙げられる。好ましくは、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 などである。また、半導体層に用いる金属酸化物は、単独で用いてもよいし、異なる金属酸化物を混合して用いてもよい。また、導電層として挙げた金属材料と上記金属酸化物の混合物でもよい。導電層を形成した基板上に半導体層を形成する場合には、特開平11-312541公報に記載のように緻密な薄膜層を下塗り層として塗布しておくことが好ましい。導電層を形成した基板上に半導体層を形成する方法としては、スプレーパイロリシス法、印刷法などが好ましい。

【0065】半導体層の形成方法としては、半導体層に用いる材料を微粒子化し、分散液またはコロイド液を調製し塗布する事もできる。コロイド溶液の調整法として技術情報協会の「ゾルゲル法による薄膜コーティング技術」（1995）、（株）シーエムシー社発行の「色素増感太陽電池の最新技術」などに記載の方法が好ましい。また微粒子の作製法として、乳鉢ですり潰す方法、ミルによる粉碎が挙げられる。これらの金属酸化物微粒子の粒径は、粉碎化後の1次微粒子として5～200nmであることが好ましく特に8～100nmであることが好ましい。また、分散中の半導体微粒子（2次粒子）の平均粒径としては0.01～10 μm であることが好ましい。さらには、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合しても良い。

【0066】係る方法により調製した半導体層の材料の微粒子を分散溶剤に分散させることによりコロイド溶液を調製することができる。分散溶媒の具体例としては水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、エチレングリコール）が挙げられる。分散の際、必要に応じて、ポリマー（例えば、ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース）、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散補助剤として用いてもよい。係る分散液、コロイド溶液の導電層を形成した基板への塗布の具体的方法として、ドクターブレード法、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、スピン法、スプレー法、スクリーン印刷法などが挙げられるが、好ましくは、ドクターブレード法、ローラ法、スピン法、スクリーン印刷法である。また、半導体層は単層と限定する必要はない。半導体層の材料の粒径が違った分散液を多層塗布することも可能であり、種類が異なる半導体層の材料やバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層に塗布することもできる。多層塗布する場合、数回から十数回重ね塗りしてもよい。重ね塗りの場合にはスクリーン印刷法が好ましい。

【0067】半導体層の材料を担持させた層の厚みは、好ましくは0.1～200 μm である。より好ましくは、1～100 μm である。半導体層の材料の1m²あ

たりの塗布量は、好ましくは0.5～400gであり、より好ましくは5～100gである。半導体層は、基板に塗布後粒子同士を物理的に接触させるため、および塗膜強度を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは、100℃以上550℃未満である。また加熱処理時間は10分～10時間程度であるが、好ましくは、30分から2時間である。樹脂基板など融点の低い基板を用いる場合は、高温処理は好ましくなく、基板の変質や変形が起こる温度よりも低い温度での加熱処理を行う。また、加熱後に金属酸化物の表面純度を上げたり色素の結合及び／または吸着を促進するため、四塩化チタンや三塩化チタンを用いたメッキ処理を行ってもよい。金属酸化物は、多くの色素が吸着できるように表面積の大きいものが好ましい。このため金属酸化物の層を支持基板に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10～3000倍であることが好ましい。

【0068】以下に、本発明の色素層について以下説明する。色素層は、本発明のフタロシアニン化合物を金属層および／または半導体層に結合および／または吸着させることにより形成された層を意味する。本発明のフタロシアニン化合物を結合および／または吸着した色素層は、例えば、フタロシアニン化合物を溶媒に溶解させた後、該溶液に、金属層および／または半導体層を形成した基板を一定時間浸漬し、金属層および／または半導体層にフタロシアニン化合物を結合および／または吸着させることにより形成することができる。用いられる溶媒は、基板の材質を変質や変形などにより痛めることなく、またフタロシアニン化合物を溶解させるものであれば問わないが、例えば塩化メチレン、アセトニトリル、クロロホルム、N,N-ジメチルホルムアミド、アルコール、トルエン、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、水等が挙げられる。好ましくは塩化メチレン、アセトニトリル、エタノールである。溶液の濃度は、0.001～1mol/Lに調整すればよいが、好ましくは、1～50mM/Lである。浸漬温度および時間は、室温から溶媒の還流温度であり、時間は10分から1000時間の間であるが、好ましくは室温で5時間～100時間である。また、調製溶液は、1種類のフタロシアニン化合物からなるものでもよいし、数種類混合したものでもよい。また、本発明のフタロシアニン化合物と公知の色素化合物、例えば、公知のポルフィリン色素、ルテニウム錯体色素、メチン色素、スクアリリウム色素、キサンテン色素、フェナジノン色素、トリフェニルメタン色素、クマリン色素、フタロシアニン色素化合物などを併用して用いてもよい。さらに、本発明のフタロシアニン化合物を公知の色素化合物と併用することにより光電変換の波長域を広くすることも可能である。

【0069】本発明の電荷移動層について下記に詳細を

述べる。電荷移動層は、色素の酸化体に電子を補充する、または色素の還元体に正孔を補充する機能を有する。本発明で用いることのできる代表的な電荷移動層の例としては、酸化還元能を有する物質を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元能を有する物質を有機溶媒中に溶解した液体をポリマーマトリクスに含漬したゲル電解質、酸化還元能を有する溶融塩などが挙げられる。さらには固体電解質を用いることが挙げられる。電解液は、電解質、溶媒、添加物から構成されることが好ましい。電解質の具体例としては、過塩素酸ナトリウム、テトラアルキルアンモニウムクロリド、テトラアルキルアンモニウムブロミド、テトラアルキルアンモニウムPF₆、もしくはヨウ素／ヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としては、I₂とLiI、NaI、KI、CsI、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド等の4級アンモニウム塩のヨウ素塩など）、もしくは臭素／臭化物の組み合わせ（臭化物としては、LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂、テトラアルキルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩の臭素塩など）が挙げられる。好ましくは、過塩素酸ナトリウム、テトラアルキルアンモニウムPF₆などが挙げられる。また、上述した電解質を混合して用いても良い。

【0070】電解質濃度は、0.1mM以上10M以下が好ましく、0.1mM以上5M以下がより好ましい。また、電解質にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.1mM以上1.0M以下である。

【0071】本発明で電解液に使用する溶媒は、粘度が低く誘電率の高い優れたイオン移動度を有する溶媒が好ましい。そのような溶媒の具体例としては、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、ジメチルスルホキシド、スルホランおよび水などが挙げられる。

【0072】添加物の具体例としては、電解液の酸化還元特性を変化させる、キノン類、アミン類、金属錯体、ピリジニウム塩などが挙げられる。例えばヒドロキノン、ジシアノジクロロパラベンゾキノン（DDQ）、フ

ラーレン等のアクセプター、*t*-ブチルピリジンや2-ピコリン、トリエタノールアミン等の塩基性ドナー、フェロセナーフェリシアン酸塩、ポルフィリン等の遷移金属錯体、ビオローゲンおよびメチルビオローゲンなどを用いることもできる。好ましくは、過塩素酸ナトリウム、メチルビオローゲンを組み合わせた電解質を用いる。ゲル電解質の例としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどが代表例として挙げられる。

【0073】溶融塩を用いる電荷移動層の具体例としては、カチオン種とアニオン種の組み合わせによりなる低融点のイオン伝導性の高い塩であり、具体的にはカチオン種として、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、トリアルキルスルホニルカチオンなどが用いられ、アニオン種として、ヨウ素アニオン（I⁻、I₃⁻）、塩化アルミニウムアニオン（AlCl₄⁻、AlCl₇⁻）、含フッ素アニオン（BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、F(HF)_n⁻）が挙げられる。好ましくは、粘性の低いヘキシルメチルイミダゾリウムヨウダイドが挙げられる。

【0074】固体電解質の具体例としては、正孔（ホール）輸送材料、導電性高分子が挙げられ、好ましくはN,N-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン類、置換または無置換のポリチオフェンやポリピロールなどの導電性高分子などが挙げられる。また、より該素子の強度を高めるため、各層に保護層や下塗り層など他の1層以上の層を形成していてもかまわない。

【0075】本発明の光電変換素子は、太陽電池、屋内発電素子、光センサー（フォトセル、カラーセンサー、複写機用感光ドラム、撮像デバイス）、発電可能な窓ガラスやフィルムおよび量子コンピューターなどへの用途が考えられる。

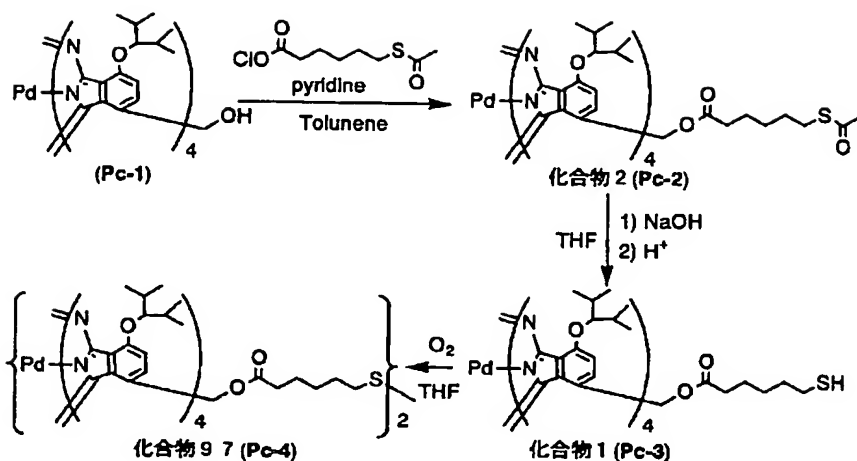
【0076】

【実施例】以下に本発明について比較例と共に実施例によって具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【フタロシアニン化合物の製造】本発明の表1-1の化合物1および化合物2、表1-13の化合物97の製造法を反応式1に示す。

反応式（1）

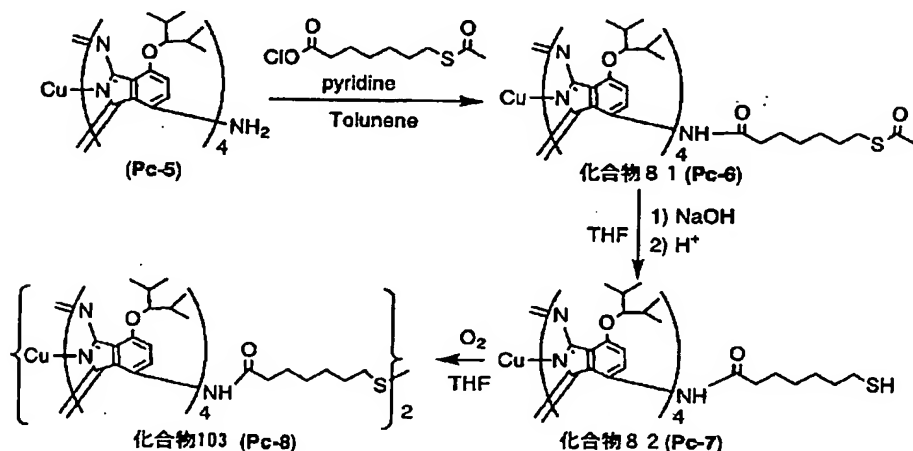
【化44】



【0077】本発明の表1-11化合物81および化合物82、表1-13化合物103の製造法を反応式2に示す。

反応式(2)

【化45】



【0078】【実施例1】表1-1化合物2 (Pc-2) の製造

6-アセチルチオヘキサン酸380mg、トルエン20mLおよび塩化チオニル0.28mLを装入し、N、N-ジメチルホルムアミド0.05mLを添加し、50℃で1時間攪拌した。塩化チオニル除去後、トルエン5mLを装入し、フタロシアニン化合物 (Pc-1) 0.5gを装入し、0℃でピリジン0.1g装入し、室温で24時間反応させた。水に排出した後、トルエンを装入した。有機層を分液し水洗後乾燥し、溶媒留去後カラムクロマトグラフィーにより精製しフタロシアニン化合物 (化合物2: Pc-2) を425mg得た。

¹H-NMR (δ, CDCl₃) 8.94-9.11 (m, 3H)、7.98-8.081 (m, 4H)、7.63-7.68 (m, 4H)、6.90-6.94 (m, 2H)、4.69 (br-t, 2H)、4.31 (br-t, 2H)、2.49-2.72 (m, 8H)、2.18-2.37 (m, 4H)、2.16-2.18 (m,

3H)、1.78 (m, 2H)、1.48-1.57 (m, 28H)、1.21-1.24 (m, 12H)、0.75-0.79 (m, 12H)

FD-MS 1277 (M⁺)

λ_{max}=692nm log ε=5.40 (トルエン中)

【0079】【実施例2】表1-1化合物1 (Pc-3) の製造

窒素下、フタロシアニン化合物 (Pc-2) 300mg、10%含水テトラヒドロフラン5mL、トリエチルアミン50mgを装入し室温で攪拌した。薄層クロマトグラフィー (以下TLCと略記する) で原料消失確認後、10%塩化アンモニウム水溶液50mL中に排出し生じた固体を濾過し乾燥した。カラムクロマトグラフィーにより精製しフタロシアニン化合物 (化合物1: Pc-3) を105mg得た。

FD-MS 1236 (M⁺)

λ_{max}=693nm log ε=5.41 (トルエン中)

中)

【0080】[実施例3]表1—13化合物97 (Pc-4) の製造

フタロシアニン化合物 (Pc-3) 100mg、テトラヒドロフラン 50mL を装入し空気を吹き込みながら室温で攪拌した。TLCで原料消失確認後、溶媒を減圧留去後、乾燥してフタロシアニン化合物 (化合物2 : Pc-4) を95mg得た。

$^1\text{H-NMR}$ (δ , CDCl_3) 8.90–9.12 (m, 6H)、7.96–8.05 (m, 8H)、7.51–7.71 (m, 8H)、6.88–6.93 (m, 4H)、4.67 (br-t, 4H)、4.28 (br-t, 4H)、2.25–2.64 (m, 24H)、1.70 (m, 4H)、1.17–1.54 (m, 80H)、0.75–0.79 (m, 24H)

FD-MS 1276 (M^+)

元素分析：計算値：C；64.90、H；6.87、N；9.87

：分析値：C；64.78、H；6.88、N；9.94

液クロ純度>99.9%

【0082】[実施例5]表1—11化合物82 (Pc-7) の製造

窒素下、フタロシアニン化合物 (Pc-6) 300mg、10%含水テトラヒドロフラン5mL、トリエチルアミン50mg を装入し室温で攪拌した。TLCで原料

FD-MS 1234 (M^+)

元素分析：計算値：C；65.16、H；6.94、N；10.21

：分析値：C；65.02、H；6.99、N；10.28

液クロ純度>99.9%

【0083】[実施例6]表1—13化合物103 (Pc-8) の製造

フタロシアニン化合物 (Pc-7) 100mg、テトラヒドロフラン 30mL を装入し空気を吹き込みながら

FD-MS 2437 (M^+)

元素分析：計算値：C；64.98、H；6.78、N；10.33

：分析値：C；64.79、H；6.68、N；10.40

液クロ純度>99.8%

【0084】[実施例7]色素吸着電極を以下の操作により作製した。11×26mmのサイズのスライドガラスを体積比1：1のアンモニア水、過酸化水素水の溶液に浸し10分程度煮沸した。ガラス基板を取り出し超純水 ($\Omega > 18\text{M}$) で洗浄し乾燥した。10–5～10–6 torrの性能を有する蒸着装置を用い、前述の洗浄済ガラス基板にチタン (ニラコ株式会社製) を蒸着し、さらにチタン層の上に金 (田中貴金属製) を膜厚2000Åで蒸着した。実施例1で合成したフタロシアニン化合物 (化合物1 : Pc-3) を塩化メチレンに溶かし1mM溶液50mLを調製した。金電極を色素溶液に浸し48時間放置した。溶液から化合物吸着させた金電極を取り出し、50mLの塩化メチレンで電極を洗浄後室温で24時間乾燥した。

FD-MS 2470 (M^+)

$\lambda_{\text{max}} = 693\text{nm}$ $\log \epsilon = 5.41$ (トルエン中)

【0081】[実施例4]表1—11化合物81 (Pc-6) の製造

6-アセチルチオヘプタンサン酸420mg、トルエン15mLおよび塩化チオニル0.30mLを装入し、N,N-ジメチルホルムアミド0.04mLを添加し、50℃で1時間攪拌した。塩化チオニル除去後、トルエン5mLを装入し、フタロシアニン化合物 (Pc-5) 0.5gを装入し、0℃でピリジンを0.1g装入し、50℃で8時間反応させた。水に排出した後、トルエンを装入した。有機層を分液し水洗後乾燥し、溶媒留去後カラムクロマトグラフィーにより精製しフタロシアニン化合物 (化合物81 : Pc-6) を350mg得た。

消失確認後、10%塩化アンモニウム水溶液500mL中に排出し生じた固体を濾過し乾燥した。カラムクロマトグラフィーにより精製しフタロシアニン化合物 (化合物82 : Pc-7) を250mg得た。

室温で攪拌した。TLCで原料消失確認後、溶媒を減圧留去後、乾燥してフタロシアニン化合物 (化合物103 : Pc-8) を40mg得た。

【0085】[実施例8～12]実施例7においてフタロシアニン化合物 (化合物1 : Pc-3) を使用するかわりに、フタロシアニン化合物 (Pc-2 : 実施例8)、(Pc-4 : 実施例9)、(Pc-6 : 実施例10)、(Pc-7 : 実施例11)、(Pc-8 : 実施例12) を使用する以外は実施例7と同様な操作で色素吸着電極を作製した。

【0086】[実施例13]実施例7で作製した色素吸着電極を用いて、以下の操作により光電流を測定した。光電流測定には、ポテンシオスタットとして扶桑製作所HS-318C、レコーダーとして横河製作所3057ポータブルレコーダーを用いた。測定セルの概略を図3に挙げた。電解質7には、メチルピオローゲン64mg、過塩素酸ナトリウム0.64gを50mLの超純水に溶

かし 50 mM のメチルピオローゲン、0.1 M の過塩素酸ナトリウムの水溶液を調製後、窒素による脱気を 30 分間行ったものを、対極 9 には白金ワイヤー（スパイラル状）を、参照電極 8 には銀／塩化銀参照電極を、光源 13 には、光量 2.9 mW の波長 680 nm の単色光を用いた。実施例 7 で作製した色素吸着電極を色素吸着電極 11 に用いた。ポテンシオスタットを用いて、セル内の電位（観測電位）を設定した後、光を 10 秒間照射し光電流値を観測した。

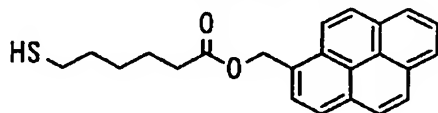
【0087】[実施例 14～18] 実施例 13 において実施例 7 で作製した色素吸着電極のかわりに実施例 8 で作製した色素吸着電極（実施例 14）、実施例 9 で作製した色素吸着電極（実施例 15）、実施例 10 で作製した色素吸着電極（実施例 16）、実施例 11 で作製した色素吸着電極（実施例 17）、実施例 12 で作製した色素吸着電極（実施例 18）を使用する以外は実施例 7 と同様な操作により光電流を測定した。

【0088】[実施例 19] 図 2 に挙げたグレッツェル型素子を以下の操作により作製した。透明基板 2、透明導電層 4 および色素吸着半導体層 6 からなる色素増感二酸化チタン電極基板を以下の操作により作製した。

(1) テフロン (R) コートしたステンレス容器に二酸化チタン微粒子〔日本アエロジル (株) 製、Degussa P-25〕15 g、脱イオン水 45 g、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1 g、直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 30 g を入れ、サンドグラインダーミルを用いて 1500 rpm で 2 時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズをろ過により除去した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は 2.5 μm であった。

(2) 透明電極付きガラス〔旭硝子 (株) 製 TCO-ガラス-U：表面抵抗約 30 Ω/□〕にガラス棒を用いて、①で調製した二酸化チタン分散液を塗布した。尚、塗布量は 20 g/m² とした。その後、室温で一日風乾した。次に、このガラスを電気炉に入れ 450℃ にて 30 分間焼成し、室温まで冷却後取り出し、透明基板、透明導電層および二酸化チタン半導体層からなる二酸化チタン電極基板を作製した。

(3) (2) で作製した二酸化チタン電極基板をフタロ



【0091】[比較例 2] 実施例 7 においてフタロシアニン化合物（化合物 1：Pc-3）のかわりに下記比較化合物 2 を用いる以外は実施例 7 と同様な操作で電極を作製し、実施例 13 と同様な操作により光電流を測定し

シアニン化合物（化合物 1：Pc-3）のエタノール溶液（3 × 10⁻⁴ mol/L）に 15 時間浸漬した。その後、二酸化チタン電極を 4-tert-butylpyridine に 15 分間浸漬した後、エタノールで洗浄し、自然乾燥した。

(4) (3) で作製した色素増感二酸化チタン電極基板に、これと同じ大きさの白金蒸着ガラスを重ね合わせ、次ぎに両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電界液を染み込ませ、図 2 に示す構成の光電変換素子を作製した。尚、電界液としてはエチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶液（4：1 vol/vol）10 mL 中にテトラプロピルヨウダイド 1.44 g とヨウ素 0.076 g を溶解させたものを使用した。

(5) 光電変換素子に、光量 2.9 mW の波長 680 nm の単色光を照射しながら光電極と対向電極との間に流れる短絡電流を測定した。

【0089】[実施例 20～28] 実施例 19 において、フタロシアニン化合物（化合物 1、Pc-3）を使用するかわりに、フタロシアニン化合物（表 1-1、化合物 2：実施例 20）、フタロシアニン化合物（表 1-1；化合物 3、実施例 21）、フタロシアニン化合物（表 1-1；化合物 5、実施例 22）、フタロシアニン化合物（表 1-2；化合物 15、実施例 23）、フタロシアニン化合物（表 1-3；化合物 19、実施例 24）、フタロシアニン化合物（表 1-4；化合物 28、実施例 25）、フタロシアニン化合物（表 1-13；化合物 97、実施例 26）、フタロシアニン化合物（表 1-17；化合物 129、実施例 27）およびフタロシアニン化合物（表 1-20；化合物 159、実施例 28）を使用する以外は実施例 19 と同様な操作により短絡電流を測定した。

【0090】[比較例 1] 実施例 7 においてフタロシアニン化合物（化合物 1：Pc-3）のかわりに下記比較化合物 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様な操作で電極を作製し、実施例 13 と同様な操作により光電流を測定した。

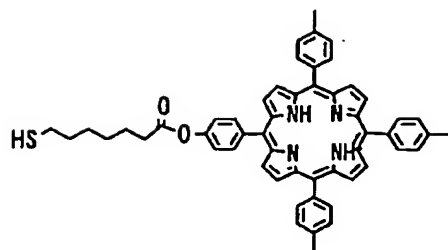
比較化合物 1

【化 46】

た。

比較化合物 2

【化 47】



【0092】【比較例3】実施例19においてフタロシアニン化合物（化合物1：Pc-3）の代わりに比較化合物1を用いる以外は、実施例19と同様な操作でグレッテル素子を作製し、短絡電流を測定した。

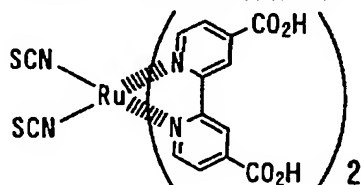
【0093】【比較例4】実施例19においてフタロシアニン化合物（化合物1：Pc-3）の代わりに比較化合物2を用いる以外は、実施例19と同様な操作でグレッ

テル素子を作製し、短絡電流を測定した。

【0094】【比較例5】実施例19においてフタロシアニン化合物（化合物1：Pc-3）の代わりに下記比較化合物3を用いる以外は、実施例19と同様な操作でグレッテル素子を作製し、短絡電流を測定した。

比較化合物3

【化48】



実施例13-18、及び比較例1、比較例2で測定した光電流の測定結果を表2に示す。

表2

光増感色素	観測電位 (mV)	観測電流値（カソード） (nA/cm ²)
実施例13	-100	50
実施例14	-200	780
実施例15	-200	780
実施例16	-100	350
実施例17	-100	470
実施例18	-200	720
比較例1	0	5
比較例2	0	0

【0095】

【表21】

実施例13-18の観測電流値は光照射中安定しており、素子の性能の劣化は観測されなかった。また、実施例13-18において光源を2.9mWからAM1.5（100mW/cm²）および10mWのキセノン光源を変えて用いても素子の劣化は観測されなかった。実施

例19-28、及び比較例3、比較例4で測定した短絡電流の測定結果を表3に示す。

【0096】

【表22】

表 3

光増感色素	観測短絡電流値 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
実施例 19	6.5
実施例 20	6.4
実施例 21	5.8
実施例 22	4.4
実施例 23	4.6
実施例 24	6.2
実施例 25	5.7
実施例 26	5.9
実施例 27	5.3
実施例 28	6.0
比較例 3	0
比較例 4	0.01
比較例 5	3.0

また、実施例 19-28 において光源を 2.9mW から AM1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) および 10mW のキセノン光源を変えて用いても素子の劣化は観測されなかった。以上の結果より本発明のフタロシアニンを用いた光電変換素子は、従来の色素を用いた場合と比較して、高い光電変換特性および高耐候性を示すことが明らかとなった。

【0097】

【発明の効果】本発明の少なくとも 1 つの硫黄原子を置換基として 1 つ以上有するフタロシアニン化合物を 1 種以上金属又は金属酸化物に結合及び／または吸着させた電極を用いて光電変換素子を作製することで、耐候性に優れ近赤外領域での光電変換特性に優れた光電変換素子提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を表す部分断面図である。

【図 2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を表

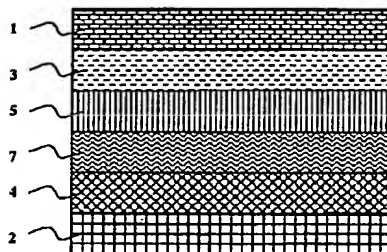
す部分断面図である。

【図 3】 本発明の好ましい光電流測定装置の構造を表す部分断面図である。

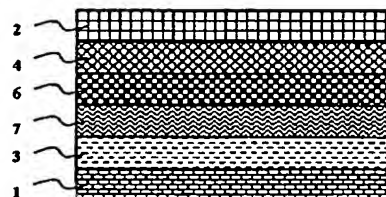
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明基板
- 3 導電層
- 4 透明導電層
- 5 色素層
- 6 色素吸着半導体層
- 7 電荷移動層
- 8 参照電極
- 9 対極
- 10 電流計
- 11 色素吸着金属膜または色素吸着半導体層
- 12 電解質液
- 13 光源

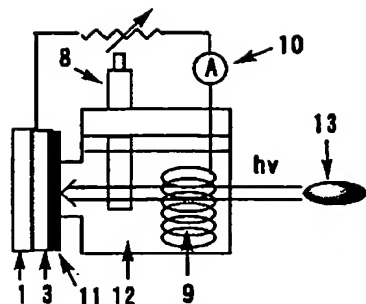
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 三沢 伝美
千葉県袖ヶ浦市長浦580番32 三井化学株
式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14
5H032 AA06 AS06 AS10 AS16 EE02
EE16 EE20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.